KOLLOID-ZEITSCHRIFT

98. Band | März 1942 | Heft 3

Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken.

I. Mathematische Analyse der Gleichungen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption.

Von A. von Antropoff.

Inhaltsverzeichnis.

A. Die Gleichung der idealen **absoluten** Adsorption.
1. Die Gestalt der Isotherme.
2. Die Asymptoten der Hyperbel und ihre Asymptotengleichung.
3. Die Scheitelpunkte und Achsen der Isothermen.
4. Die Krümmung der Isotherme im Nullpunkt.
5. Die Funktion y/x.
6. Die Funktion x/y.

B. Die Gleichung der idealen **differentiellen** Adsorption als Funktion der **Dichte.**
1. Die Gestalt der Isotherme.
2. Die Asymptoten der Isotherme.
3. Die Asymptotengleichung der Isotherme.
4. Die Koordinaten des Scheitelpunktes.
5. Die Koordinaten des Maximums.
6. Die Achse der Isotherme.
7. Zahlenbeispiel und Diagramm der absoluten und der differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte.

C. Die Gleichung der idealen **differentiellen** Adsorption als Funktion des **Druckes.**

Zusammenfassung.

Schrifttum.

A. Die Gleichung der idealen absoluten Adsorption.

Statistische (1, 2, 3), atomistische (4, 5), thermodynamische (6) und kinetische (7) Methoden haben in gleicher Weise (14) zu der zuerst von I. Langmuir (4, 5) angegebenen Gleichung von der Form

$$y = \frac{a\,x}{1 + b\,x} \qquad [1]$$

für die Adsorptionsisotherme eines Gases geführt, einer Gleichung, welche theoretisch von kleinsten bis zu höchsten Drucken gelten soll (8, 9, 10). In der Gleichung entspricht y der Menge des adsorbierten Gases und x dem Druck oder der Dichte des Gases in der freien Gasphase, während a und b Konstanten sind. Diese Gleichung ist von so einfacher Form, die Überlegungen, welche zu ihr führen, sind so zwingend und die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist so befriedigend, daß es mir als berechtigt erscheint, sie das Gesetz der idealen Adsorption zu nennen und eine theoretisch gedachte Adsorption, welche dieser Gleichung gehorcht, als ideale Adsorption zu bezeichnen. Bei dieser fundamentalen Bedeutung der Gleichung ist es angebracht, sie einmal einer eingehenden mathematischen Analyse zu unterziehen.

Es muß aber beachtet werden, was bisher kaum geschehen ist, daß diese Gleichung nur dann für das ganze Druck- oder Dichtegebiet gelten kann, wenn man als „adsorbiert" die Gesamtmenge des Gases ansieht, welche sich im Adsorptionsraum, d. h. einem Raum, in welchem die adsorbierenden Kräfte wirken, befindet. Ich bezeichne die so definierte Adsorption als die „absolute Adsorption". Das, was wir direkt messen und gewöhnlich als die adsorbierte Menge bezeichnen, ist nicht diese Menge, sondern nur das Mehr an Gas, welches sich im selben Raum auch ohne Adsorption befinden würde. Diesen Begriff bezeichne ich als die „differentielle Adsorption". Für letztere gilt eine andere Gleichung, welche wir im Teil B dieser Abhandlung untersuchen wollen. Beide Gleichungen sollen in dieser Abhandlung hauptsächlich formal mathematisch untersucht werden, während wir in einer anschließenden Abhandlung auf die physikalische Bedeutung der Gleichung, der Konstanten und der Ergebnisse der formalen Untersuchung näher eingehen wollen. In einer dritten Abhandlung sollen die gewonnenen theoretischen Erkenntnisse an experimentellem Material geprüft bzw. auf dieses angewandt werden.

1. Die Gestalt der Isotherme.

Fig. 1 zeigt uns ein typisches Bild von Adsorptionsisothermen eines Gases bei verschiedenen Temperaturen (11). Dieses und ähnliche Bilder haben zu der allgemein herrschenden Vorstellung geführt, daß die Isotherme mit steigendem Gasdruck zuerst annähernd linear ansteigt, um bei höheren Drucken umzubiegen und schließlich in eine Horizontale überzugehen, welche einem „Sättigungswert" der Adsorption entsprechen

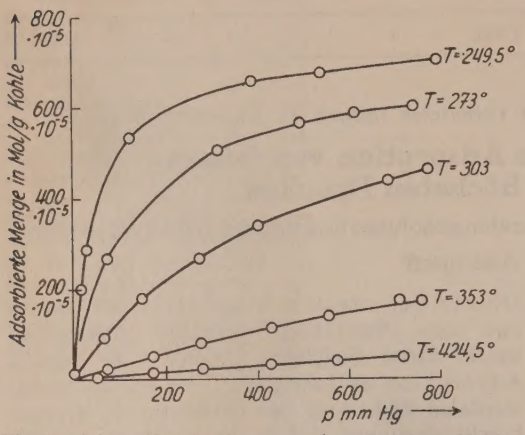


Fig. 1. Adsorptionsisothermen: Ammoniak an Kohle (Titoff).

soll. Die Langmuir'sche Gleichung entspricht dieser Vorstellung. Wird x so groß, daß die 1 gegen bx verschwindet, so erhalten wir den konstanten Sättigungswert

$$y_s = a/b.$$

Ist dagegen x sehr klein, so wird

$$y = a\,x,$$

woraus die Bedeutung der Konstanten a hervorgeht: sie ist gleich der ersten Ableitung oder dem tg des Neigungswinkels der Isotherme im Nullpunkt. Aus dieser Gleichung oder aus physikalischen Überlegungen ist oft [auch der Verfasser hat es getan (9, 10)] der Schluß gezogen worden, daß die Isotherme bei Annäherung an den Nullpunkt zu einer Geraden wird. Daß es ein derartiges „Grenzgesetz" (12) nicht gibt, wird in den folgenden Ausführungen gezeigt werden.

Die Langmuir'sche Gleichung können wir auch in der Form

$$y + bxy - ax = 0$$

schreiben, aus der nach den Regeln der analytischen Geometrie (13) ersichtlich ist, daß die Isotherme in einem rechtwinkligen xy-Koordinatensystem eine rechtwinkelige Hyperbel darstellt.

2. Die Asymptoten der Isotherme.

Wir wollen in den folgenden Untersuchungen die Asymptoten der Hyperbeln mit x' und y', die Ordinate von x' mit Y und die Abszisse von y' mit X bezeichnen (siehe Fig. 2). Indem wir in Gleichung [1] $x = \infty$ setzen, erhalten wir für die horizontale Asymptote die Gleichung

$$Y = a/b, \qquad [2a]$$

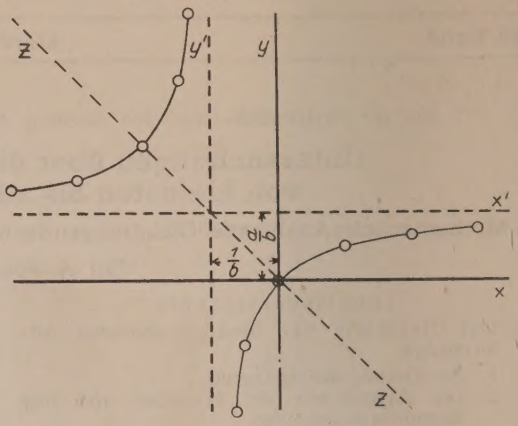


Fig. 2. Positiver und negativer Zweig der Hyperbel:

$$y = \frac{ax}{1+bx}; \quad a = 1,\ b = 1.$$

und indem wir $y = \infty$ oder

$$1 + bx = 0$$

setzen, die Gleichung der vertikalen Asymptote

$$X = -1/b. \qquad [2b]$$

Wächst x in negativer Richtung über den Wert $-1/b$, so springt y von $-\infty$ auf $+\infty$ und wir erhalten den zweiten Zweig der Hyperbel. In Fig. 2 ist diese Hyperbel dargestellt, indem die Konstanten a und b gleich 1 gesetzt sind.

Die auf die Asymptoten als Koordinaten bezogene Gleichung der Hyperbel erhalten wir, indem wir die Gleichung [1] auf das $x'y'$-Koordinatensystem transformieren, also

$$x = x' - 1/b \text{ und } y = y' + a/b \qquad [3a \text{ u. } 3b]$$

setzen. Wir erhalten dann aus Gleichung [1] die Asymptotengleichung der Hyperbel

$$x'\,y' = -\frac{a}{b^2}. \qquad [4]$$

Aus dieser Gleichung ersehen wir, daß alle Isothermen, für welche a/b^2 den gleichen Wert hat, durch dieselbe Hyperbel, jedoch mit verschobenem Nullpunkt dargestellt werden. In Fig. 3 ist die Hyperbel

$$x'\,y' = -1$$

mit drei verschiedenen Nullpunkten dargestellt. In einem feststehenden xy-Koordinatensystem wären es drei verschiedene Isothermen mit den Nullpunkten 0_1, 0_2 und 0_3, mit folgenden Konstanten und Asymptoten:

	a	b	Y	X
0_1:	1	1	1	−1
0_2:	4	2	2	$-1/2$
0_3:	$1/4$	$1/2$	$1/2$	−2

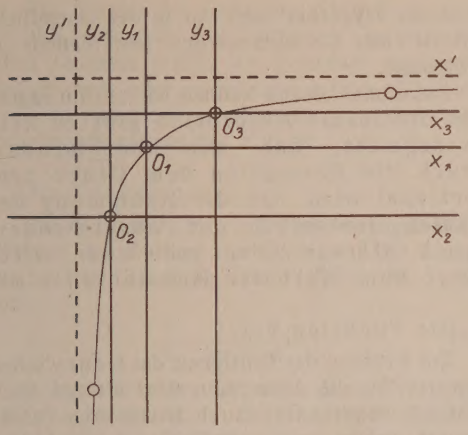


Fig. 3. Hyperbel mit verschobenem Nullpunkt.

$$x'y' = -\frac{a}{b^2} = -1; \qquad \begin{matrix} a_1 = 1,\ a_2 = 4,\ a_3 = \frac{1}{4}, \\ b_1 = 1,\ b_2 = 2,\ b_3 = \frac{1}{2}. \end{matrix}$$

Die stärkste Krümmung hat die Hyperbel im Scheitelpunkt. Wie Fig. 3 zeigt, kann aber dieser, je nach dem Wert der Konstanten, bei $x = 0$, $x > 0$ oder $x < 0$ liegen. Man sieht hieraus, daß aus der Theorie oder Gleichung von Langmuir durchaus nicht gefolgert werden kann, daß die Krümmung mit Annäherung an den Nullpunkt immer abnimmt. Da im Scheitelpunkt der $\operatorname{tg}\alpha = 1$ oder $\alpha = 45^0$, und $\operatorname{tg}\alpha_0 = a$ ist, so finden wir, daß die Isotherme sogar die stärkste Krümmung im Nullpunkt aufweist, wenn $\operatorname{tg}\alpha_0$ oder $a = 1$ ist. Nur wenn $a > 1$ ist, nimmt die Krümmung mit Annäherung an den Nullpunkt ab. Hierbei ist aber zu beachten, daß die Beziehung $a = \operatorname{tg}\alpha_0$ nur zu Recht besteht, wenn x und y den gleichen Maßstab haben.

Praktisch von größerer Bedeutung ist ein Vergleich der Hyperbeln, welche wir bei konstantem b und veränderlichem a erhalten. Drei solche Hyperbeln mit $b = 1$ und $a = {}^1/_2$, 1 und 2 sind in Fig. 4 dargestellt. Sie schneiden sich im Nullpunkt und entsprechen den Isothermen des gleichen Adsorbens und Gases bei veränderlicher Temperatur. Man sieht auch hier, daß das Krümmungsmaximum sich mit abnehmendem a von positiven nach negativen Werten von x verschiebt. Wie wir im physikalischen Teil II der Untersuchung näher sehen werden, hängt aber der Wert von a nicht nur von Größen ab, die für die Adsorption charakteristisch sind, sondern auch von zufälligen Versuchsbedingungen, wie z. B. der Menge des Adsorbens und auch von den Einheiten, die gebraucht werden. Im geometrischen Bild verschiebt sich sogar die Lage des Scheitelpunktes der Hyperbel, wenn wir den Maßstab von x und y verändern.

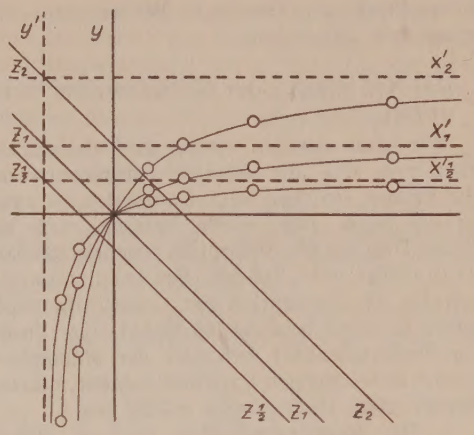


Fig. 4. Hyperbeln mit verschiedenem a.

$$y = \frac{ax}{1+bx}; \quad a_{1/2} = \frac{1}{2},\ a_1 = 1,\ a_2 = 2,\ b = 1.$$

3. Die Scheitelpunkte und Achsen der Isothermen (Fig. 4).

Da der tg im Scheitelpunkt der Hyperbel gleich 1 ist, erhalten wir dessen Abszisse, indem wir die I. Ableitung der Hyperbelgleichung gleich 1 setzen.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a}{(1+bx)^2} = 1$$

gibt, indem wir fortan nur den Zweig der Hyperbel mit $x' > 0$ berücksichtigen

$$x_{Sch} = \frac{\sqrt{a}-1}{b}, \qquad [5a]$$

woraus mit Gleichung [1] weiter folgt:

$$y_{Sch} = \frac{\sqrt{a}(\sqrt{a}-1)}{b}. \qquad [5b]$$

Da die Achse z der Hyperbel im $x'y'$-Koordinatensystem einen Winkel von —45° mit der x'-Koordinate bildet und durch den Nullpunkt des $x'y'$-Systems geht, so lautet ihre Gleichung in diesem System:

$$y_z' = -x'$$

und durch Transformation mit Hilfe der Gleichungen [3a] und [3b] im xy-Koordinatensystem:

$$y_z = y_z^0 - x = \frac{a-1}{b} - x. \qquad [6]$$

Wir erhalten mithin die Achse, indem wir auf der Ordinate $y_z^0 = a/b - 1/b$ auftragen, und von

diesem Punkt eine Gerade im Winkel von —45° ziehen, wie Fig. 4 zeigt.

4. Die Krümmung der Isotherme im Nullpunkt.

Wie schon erwähnt wurde, wird vielfach angenommen, daß die Adsorptionsisotherme bei sehr kleinen Drucken oder Gasdichten zu einer Geraden wird. Das würde besagen, daß bei kleinen Drucken die Adsorption proportional dem Druck erfolgt, oder, daß das „Gesetz von Henry" auch für die Adsorption gilt. Damit im allgemeinen in einem bestimmten Punkt einer Funktion Proportionalität zwischen der abhängigen und der unabhängigen Variablen besteht, müssen folgende zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Der Krümmungsradius muß in diesem Punkt unendlich groß sein, und

2. die Tangente zu diesem Punkt der Funktion muß durch den Nullpunkt gehen.

Da uns hier nur die Frage beschäftigt, ob das Gesetz der Proportionalität im Nullpunkt gilt, und jede Kurve, welche die Adsorption darstellt, durch den Nullpunkt gehen muß, so ist die zweite Bedingung immer von selbst erfüllt. Es bleibt mithin nur zu untersuchen, ob der Krümmungsradius im Nullpunkt unendlich groß wird. Die Gleichung für den Krümmungsradius lautet:

$$R = \frac{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2y}{dx^2}}.$$

Setzen wir die beiden Differentialquotienten der Langmuir'schen Gleichung

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a}{(1+bx)^2} \qquad [7]$$

und

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{2ab}{(1+bx)^3} \qquad [8]$$

ein, so erhalten wir

$$R = -\frac{[(1+bx)^4 + a^2]^{\frac{3}{2}}}{2ab(1+bx)^3} \qquad [9]$$

und wenn wir $x = 0$ setzen:

$$R_0 = -\frac{(1+a^2)^{\frac{3}{2}}}{2ab}. \qquad (9a)$$

Wir sehen aus dieser Gleichung, daß der Krümmungsradius der Isotherme auch im Nullpunkt stets einen endlichen Wert behält, der von den Werten der Konstanten a und b abhängt.

Qualitativ denselben Schluß konnten wir eigentlich schon daraus ziehen, daß die Langmuir'sche Gleichung eine Hyperbel darstellt. Denn die Hyperbel kann nur in der Unendlichkeit zu einer Geraden werden und niemals im Nullpunkt.

Zusammenfassend können wir mithin sagen: Für die ideale Adsorption gibt es kein Grenzgesetz, daß mit abnehmendem Druck die Adsorption dem Druck proportional wird. Ob die Krümmung der idealen Isotherme mit abnehmendem Druck stärker oder schwächer wird, hängt vom Wert der Konstanten a ab.

5. Die Funktion y/x.

Zur Prüfung der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für die Adsorption wird oft der Quotient adsorbiertes Gas durch Druck oder Dichte benutzt, welcher mit veränderlichem Druck oder veränderlicher Dichte konstant bleiben muß, soweit dieses Gesetz gilt. Wir wollen uns daher auch von dieser Funktion, die wir mit u bezeichnen, ein Bild machen. Ihre Gleichung lautet

$$y/x = u = \frac{a}{1+bx}. \qquad [10]$$

Sie stellt ebenso wie y eine rechtwinkelige Hyperbel dar. Indem wir u und $x = \infty$ setzen, finden wir die Gleichungen ihrer Asymptoten u' und x':

$$X_u = -1/b \text{ und } U = 0.$$

Die Asymptote x' fällt mithin mit der Achse x zusammen, während die Asymptote u' mit der Asymptote von y zusammenfällt.

Zur Transformation auf die Asymptoten als Achsen setzen wir in Gleichung [10]

$$x = x' - 1/b \text{ und } u = u'.$$

Das gibt die Asymptotengleichung der Hyperbel

$$x'u' = a/b.$$

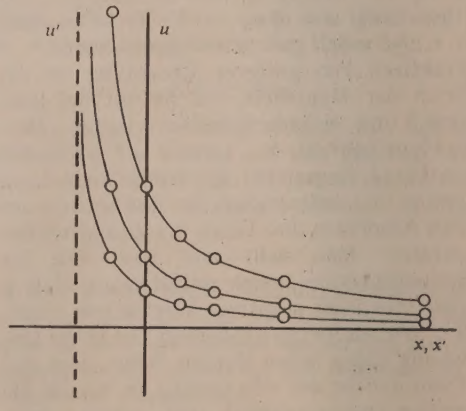


Fig. 5. y/x.

$u = \frac{y}{x} = \frac{a}{1+bx}$; $a_1 = 0{,}5$, $a_2 = 1$, $a_3 = 2$, $b = 1$.

Fig. 5 zeigt die Funktion u für $b = 1$ und $a = 0{,}5$, 1 und 2. Bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes müßte die Funktion eine Horizontale sein, oder wenigstens in der Nähe von $x = 0$ in eine Horizontale umbiegen. Man sieht, daß das keineswegs der Fall ist.

6. Die Funktion x/y.

Die bequemste und am meisten angewandte Methode der Prüfung der Gültigkeit der Langmuir'schen Gleichung ist die Bildung der Funktion

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}x. \qquad [11]$$

Sie entspricht einer Geraden, deren Neigungswinkel α durch $\operatorname{tg}\alpha = b/a$ und deren Schnittpunkt mit der Ordinate durch $x/y = 1/a$ gegeben sind. Es lassen sich durch diese Funktion daher leicht beide Konstanten ermitteln. Indem wir $x/y = 0$ setzen, finden wir den Schnittpunkt der Funktion mit der Abszisse

$$x = -1/b,$$

d. h. bei gleichbleibendem b und veränderlichem a gehen alle Geraden durch den gleichen Punkt der Abszisse. Fig. 6 zeigt die Funktion für $b = 1$

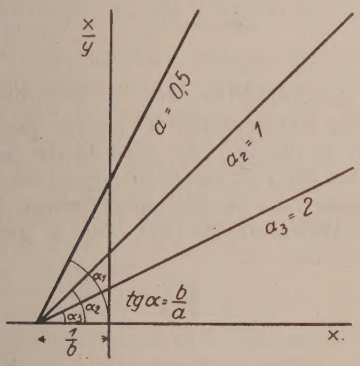


Fig. 6. x/y. $\frac{x}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}x$; $a_1 = 0{,}5$, $a_2 = 1$, $a_3 = 2$, $b = 1$.

und $a = 0{,}5$, 1 und 2. Auch die Funktion x/y zeigt, daß y bei $x = 0$ nicht proportional x wird und daß die Proportionalität im Widerspruch zur Langmuir'schen Gleichung stehen würde, da in diesem Fall die Funktion horizontal in die Ordinate münden müßte.

B. Die Gleichung der idealen differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte.

1. Die Gestalt der Isotherme.

Die differentielle Adsorption erhalten wir aus der absoluten, indem wir von dieser das Produkt von Volumen des Adsorptionsraumes und der normalen Dichte des Gases abziehen. Ist c das Adsorptionsvolumen und x die Dichte des Gases in der freien Gasphase, so erhalten wir die Gleichung der idealen differentiellen Adsorption:

$$y = \frac{a\,x}{1 + b\,x} - c\,x. \qquad [12]$$

Soll x den Druck angeben, so gilt sie nur so lange, wie die idealen Gasgesetze gelten. Die Isotherme als Funktion des Druckes bei höheren Drucken behandeln wir im Abschnitt C.

Auch Gleichung [12] stellt eine Hyperbel dar, jedoch eine schiefwinkelige, wie Fig. 7 zeigt. Sie

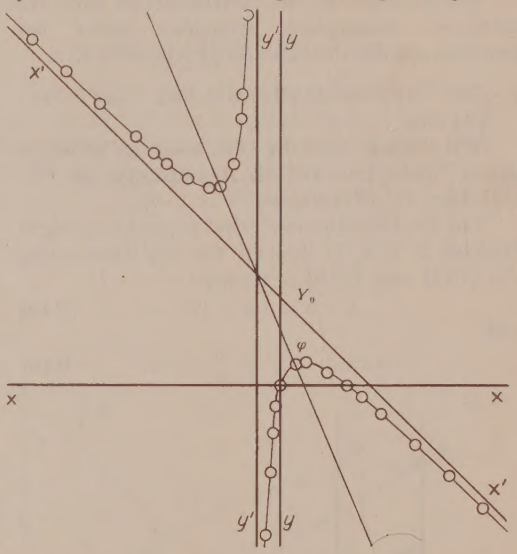


Fig. 7. Die Hyperbel der differentiellen Adsorption.

$$y = \frac{a\,x}{1 + b\,x} - c\,x;\ a = 4,\ b = 3,\ c = 1.$$

schneidet die Abszisse in den Punkten $x = 0$ und $x = \frac{a - c}{bc}$. [13]

2. Die Asymptoten der Isotherme.

Die Gleichung der senkrechten Asymptote y' finden wir, indem wir $y = \pm\infty$ oder $1 + bx = 0$ setzen. Hieraus folgt für y' die Gleichung

$$X = -1/b. \qquad [13a]$$

Sie fällt mithin bei gleichem b mit der Asymptote der absoluten Adsorption zusammen.

Die Asymptote x' ist eine geneigte Gerade. Bezeichnen wir die Ordinate des Schnittpunktes mit dieser mit Y_0 und den spitzen Winkel, unter dem sich beide Asymptoten schneiden, mit φ, so lautet die Gleichung der Asymptote:

$$Y = Y_0 - \operatorname{tg}(\pi/2 - \varphi)\, x,$$

wobei $\operatorname{tg}(\pi/2 - \varphi) = c$ ist.

Y_0 ergibt sich aus der Überlegung, daß für unendlich großes x der Ordinatenwert der Isotherme und der Asymptote gleich 0 werden muß. Das gibt die Gleichung

$$Y_0 - cx - \left(\frac{ax}{1+bx} - cx\right) = 0$$

und für unendlich großes x

$$Y_0 = a/b.$$

Die Gleichung der Asymptote x' lautet mithin

$$Y = a/b - c\,x. \qquad [13b]$$

Die Asymptoten der differentiellen und der absoluten Adsorption schneiden daher bei gleichem a/b die Ordinate im gleichen Punkt.

3. Die Asymptotengleichung der Isotherme.

Wir können jetzt die Gleichung der differentiellen Adsorption auf die Asymptoten als Koordinaten transformieren.

Für die Koordinaten x und y eines beliebigen Punktes P (Fig. 8) können wir bei Anwendung von [13a] und [13b] schreiben:

$$x = x' \sin\varphi - 1/b \qquad [14a]$$

und

$$y = y' + Y = y' + \frac{a}{b} - c\,x. \qquad [14b]$$

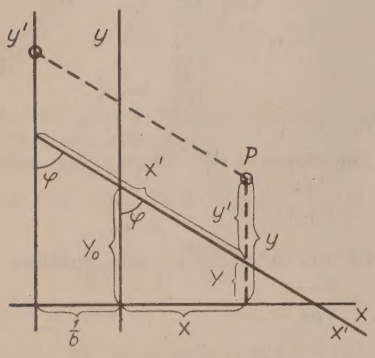


Fig. 8. Transformation vom xy- auf das $x'y'$-System.

In Gleichung [12] eingesetzt, erhalten wir die Asymptotengleichung der idealen Adsorption:

$$x'y' = -\frac{a}{b^2 \sin\varphi}. \qquad [15a]$$

Sie unterscheidet sich von der entsprechenden Gleichung der absoluten Adsorption nur durch den $\sin\varphi$ im Nenner und geht in letztere über, wenn $\varphi = 90^0$ ist.

Da

$$\sin\varphi = \frac{\operatorname{tg}\varphi}{\sqrt{\operatorname{tg}^2\varphi + 1}} = \frac{1}{\sqrt{c^2+1}} \qquad [16]$$

ist, können wir [15a] auch schreiben:

$$x'y' = -\frac{a\sqrt{c^2+1}}{b^2 c}. \qquad [15b]$$

4. Die Koordinaten des Scheitelpunktes.

Die x-Koordinate des Scheitelpunktes der Hyperbel finden wir als den Schnittpunkt der Halbierenden des Winkels φ, deren Gleichung

$$y' = -x' \qquad [17]$$

lautet, mit der Hyperbel. Setzen wir demnach in Gleichung [15b] $y' = -x'$, so erhalten wir:

$$x'^2 = \frac{a\sqrt{c^2+1}}{b^2 c}. \qquad [15c]$$

Es ist jetzt noch x' durch x zu ersetzen. Gleichung [14a] und [16] geben

$$x' = (x + 1/b)\sqrt{c^2+1}$$

und dieser Wert von x' in [15c] eingesetzt für die Abszisse des Scheitelpunktes

$$x_{Sch} = \frac{\sqrt{\dfrac{a}{c\sqrt{c^2+1}}} - 1}{b}. \qquad [17a]$$

Für $\varphi = \pi/2$ erhalten wir $c = 0$ und, wie bei der absoluten Adsorption

$$x_{Sch} = \frac{\sqrt{a} - 1}{b}.$$

5. Die Koordinaten des Maximums.

Für die Konstruktion der idealen Isotherme ist es noch nützlich, die Koordinate x_{max} zu kennen, bei der y zu einem Maximum wird, und die Ordinate y_{max} des Maximums selbst. Indem wir den Differentialquotient von y gleich 0 setzen, erhalten wir:

$$x_{max} = \frac{\sqrt{\dfrac{a}{c}} - 1}{b} \qquad [18a]$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in die Isothermengleichung [12]

$$y_{max} = \frac{c\left(\sqrt{\dfrac{a}{c}} - 1\right)^2}{b} \frac{c}{b}\left(\sqrt{\frac{a}{c}} - 1\right)^2. \qquad [18b]$$

6. Die Achse der Isotherme.

Als Halbierende des Winkels φ lautet die Gleichung der Achse im $x'y'$-Koordinatensystem

$$y_{z'} = -x_{z'}.$$

Indem wir mit Hilfe der Gleichungen [14a], [14b] und [16] auf das xy-Koordinatensystem transformieren, erhalten wir

$$y_z = \frac{a - \sqrt{c^2+1}}{b} - (\sqrt{c^2+1} + c)\,x. \qquad [19]$$

Hieraus erhalten wir, indem wir $x = 0$ und $y = 0$ setzen, die Schnittpunkte der Achse mit der Ordinate

$$y^0_z = \frac{a\,b^2 - \sqrt{c^2+1}}{b} \qquad [19a]$$

und mit der Abszisse

$$x^0_z = \frac{a\,b^2 - \sqrt{c^2+1}}{b\,(\sqrt{c^2+1}+c)}. \qquad [19b]$$

Zum Schluß dieses Abschnittes wollen wir noch die Frage beantworten, ob die absolute und die differentielle Adsorption bei sehr kleinwerdendem Druck gleich werden, d. h. das Verhältnis gleich 1 wird. Durch Division der Gleichung der absoluten Adsorption durch diejenige der differentiellen Adsorption und, indem wir $x = 0$ setzen, finden wir

$$\lim_{x=0}\left(\frac{y_a}{y_d}\right) = \frac{a-c}{a}.$$

Wir sehen, daß das Verhältnis beider Adsorptionswerte auch bei unendlich kleinem Druck endlich bleibt. Nur wenn a sehr groß gegen c ist, wird das Verhältnis gleich 1.

7. Zahlenbeispiel und Diagramm der absoluten und differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte.

Fig. 9 zeigt in einem Beispiel die idealen Isothermen der absoluten und der differentiellen Adsorption. Hierbei sind $a = 4$, $b = 3$ und $c = 1$ gesetzt.

Die Gleichungen der Asymptoten x_a', y_a', x_d' und y_d' sind nach [2a] und [2b] und [13a] und [13b].

$$X_a = -1/b = -1/3;$$
$$Y_a = a/b = 4/3;$$
$$X_d = -1/b = -1/3;$$
$$Y_d = a/b - c\,x = 4/3 - x.$$

Für die Schnittpunkte der Asymptoten mit den Koordinaten x und y finden wir

$$X^0_a = \infty; \qquad Y^0_a = a/b = 4/3;$$
$$X^0_d = a/b = 4/3; \qquad Y^0_d = a/b = 4/3.$$

Die Schnittpunkte der Achsen z_a und z_d mit x und y sind nach Gleichung [6], [19a] und [19b]

$$y^0_{z,a} = a/b - 1/b = 1; \quad x^0_{z,a} = y^0_{z,a} = 1;$$

$$y^0_{z,d} = \frac{a - \sqrt{c^2+1}}{b\,c} = 0{,}86;$$

$$x^0_{z,d} = \frac{a - \sqrt{c^2+1}}{b\,(\sqrt{c^2+1}+c)} = 3{,}55.$$

Für die Koordinaten der Scheitelpunkte der Isothermen erhalten wir aus den Gleichungen [5a, 5b] u. [17a]

$$x^{Sch}_a = \frac{\sqrt{a}-1}{b} = 1/3; \quad y^{Sch}_a = \frac{\sqrt{a}\,(\sqrt{a}-1)}{b} = 2/3;$$

$$x^{Sch}_d = \frac{\sqrt{\frac{a\,c}{\sqrt{c^2+1}}} - 1}{b} = 0{,}228;$$

$$y^{Sch}_d = \frac{a\,x^{Sch}_d}{1 + b\,x^{Sch}_d} - c\,x^{Sch}_d = 0{,}314.$$

Die Koordinaten des Maximums der differentiellen Adsorption sind nach Gleichung [18a und 18b]:

$$x_{max} = \frac{\sqrt{\frac{a}{c}} - 1}{b} = 1/3$$

und

$$y_{max} = \frac{c}{b}\left(\sqrt{\frac{a}{c}} - 1\right)^2 = 1/3.$$

Schließlich gibt die untenstehende Tabelle noch aus den Isothermengleichungen [1] und [12] ausgerechnete Werte von y_a und y_d für einige Werte von x:

x =	0	0,25	0,50	0,75	1
y_a =	0	0,57	0,80	0.923	1
y_d =	0	0,322	0.30	0,173	0.

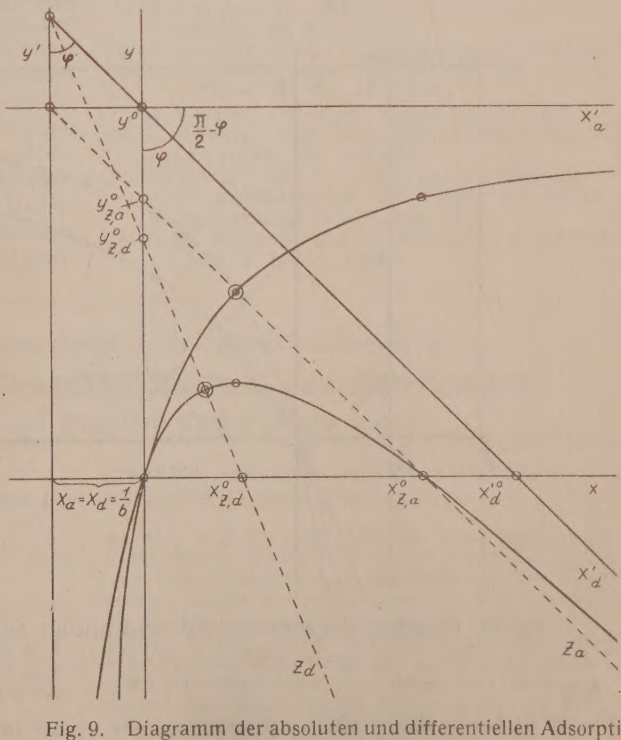


Fig. 9. Diagramm der absoluten und differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte.

$$y_a = \frac{a\,x}{1+b\,x}; \quad y_d = \frac{a\,x}{1+b\,x} - c\,x; \quad a = 4, \quad b = 3, \quad c = 1.$$

C. Die Gleichung der idealen differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes.

Im Schrifttum werden gewöhnlich die Adsorptionisothermen als Funktion des Druckes angegeben und im Bild dargestellt. Hierbei behält die Gleichung der absoluten Adsorption ihre Form

$$y = \frac{ax}{1+bx}$$

unabhängig davon, ob x die Dichte oder den Druck angibt. Es ändern sich nur die physikalischen Bedeutungen und Werte der Konstanten. Die Isotherme der differentiellen Adsorption

$$y = \frac{ax}{1+bx} - cx$$

hat diese Form jedoch nur, wenn x die Dichte angibt oder x als Druck so klein ist, daß noch die Gültigkeit der idealen Gasgesetze angenommen werden kann. Soll dagegen die Gleichung für die Adsorption als Funktion des Druckes gelten und bei beliebigen Drucken ihre Gültigkeit behalten, so tritt, wie in Teil II ausgeführt wird, an die Stelle von cx der Ausdruck

$$\frac{a'p}{1+b'p}$$

und die Isotherme der differentiellen Adsorption erhält die Form einer Differenz von zwei Hyperbeln y_a und y_g:

$$y_d = y_a - y_g = \frac{ax}{1+bx} - \frac{a'x}{1+b'x},$$

von denen y_a die Gasmenge im Adsorptionsraum und y_g die Gasmenge in einem gleich großen Volumen der freien Gasphase darstellen. Da beide Gasmengen bei höchstem Druck gleich werden müssen, haben beide Hyperbeln eine gemeinsame horizontale Asymptote. Daraus folgt die Beziehung

$$\frac{a}{b} = \frac{a'}{b'}$$

und die Isotherme der idealen differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes erhält die Form

$$y_d = \frac{nax}{1+nbx} - \frac{ax}{1+bx}. \qquad [20]$$

Fig. 10 zeigt ein Beispiel für die Funktionen y_a, y_g und y_d, wobei $a = 2$, $b = 1{,}5$ und $n = 2$ angenommen ist. Da bei $x = -1/b$ $y_a = -\infty$ wird, y_g jedoch noch endlich ist, wird bei diesem Wert von x auch $y_d = -\infty$.

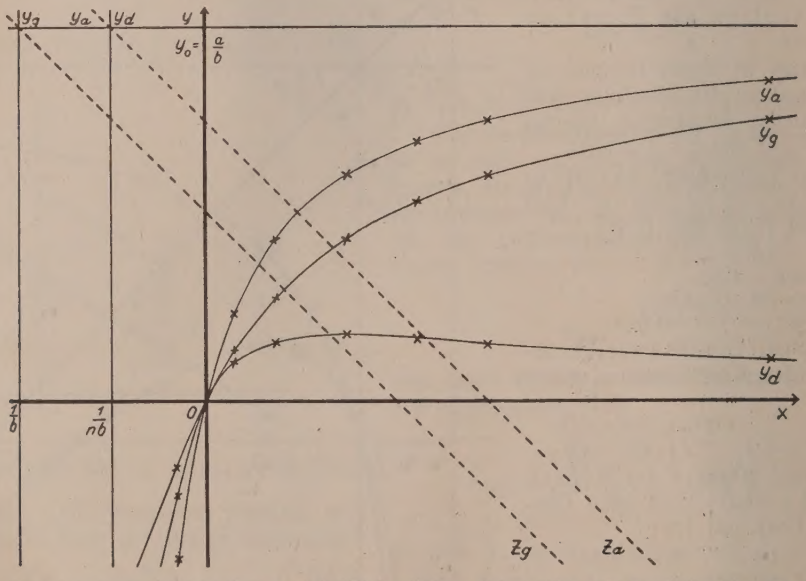


Fig. 10. Diagramm der absoluten und differentiellen Adsorption als Funktion des Druckes.

$$y = \frac{nax}{1+nbx} - \frac{ax}{1+bx}; \quad a = 2,\ b = 1{,}5,\ n = 2.$$

y_d und y_a haben daher eine gemeinsame senkrechte Asymptote. Man sieht, daß y_d nach einem steilen Anstieg in eine fast horizontale Gerade übergeht. Bei höheren Drucken hat sie jedoch einen Inversionspunkt, da sie sich asymptotisch der Abszisse nähern muß. Es liegt hier keine Hyperbel, sondern eine Kurve dritten Grades vor.

Zusammenfassung.

1. Die Gleichungen der Isothermen der idealen absoluten und differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte und des Druckes haben die Form

$$y = \frac{ax}{1+bx}, \qquad [1]$$

$$y = \frac{ax}{1+bx} - cx \qquad [12]$$

und

$$y = \frac{nax}{1+nbx} - \frac{ax}{1+bx}, \qquad [20]$$

wobei y die adsorbierte Gasmenge, x in Gleichung [1] die Dichte oder den Druck, in Gleichung [12] die Dichte und in Gleichung [20] den Druck des Gases in der nichtadsorbierten Gasphase bedeuten und a, b und n Konstanten sind.

2. Ohne auf den physikalischen Sinn näher einzugehen, werden diese Gleichungen einer mathematischen Analyse unterzogen, wobei sich ergibt, daß [1] eine rechtwinkelige, [12] eine schiefwinkelige Hyperbel und [20] eine Kurve dritten Grades darstellt.

3. Für die Hyperbeln [1] und [12] werden die Asymptotengleichungen, die Gleichungen der Asymptoten, der Achsen und des Krümmungsradius, sowie die Formeln für die Koordinaten der Scheitelpunkte und der Maxima entwickelt.

4. Die Gleichungen der idealen Adsorption widersprechen der verbreiteten Ansicht, daß die Adsorption bei kleinen Dichten oder Drucken mit diesen linear ansteigen muß, da die Krümmung einer Hyperbel nur in der Unendlichkeit verschwindet und deren Scheitelpunkt bei positiven oder negativen Werten oder auch beim Wert 0 der Abszisse liegen kann.

5. Auch die Funktionen y/x und x/y werden analysiert.

* * *

Bei den Berechnungen und Zeichnungen der vorliegenden Arbeit haben mir meine Mitarbeiter H. Cöln, H. J. Schroeder und E. Klockner wertvolle Hilfe geleistet. Ich sage diesen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank.

Bonn, Juli 1941.

Schrifttum.

1. A. Eucken, Verh. Dtsch. phys. Ges. **16**, 345 (1914).
2. A. Eucken, Z. Elektrochem. **28**, 6 (1922).
3. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Auflage (1934), 353 u. f.
4. I. Langmuir, Phys. Rev. **6**, 79 (1915).
5. I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
6. M. Volmer, Z. physik. Chem. **115**, 253 (1925).
7. H. Dunken, Z. physik. Chem. **187A**, 105 (1940).
8. A. von Antropoff und F. Steinberg, Z. Elektrochem. **39**, 616 (1933).
9. A. von Antropoff, Z. Elektrochem. **42**, 544 (1936).
10. A. von Antropoff, Atti del X. Congr. intern. di Chim. Vol. II, 89 (1938).
11. A. Tittoff, Z. physik. Chem. **74**, 641 (1910).
12. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (1928), 161 und 163.
13. W. Nernst und A. Schönfließ, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 10. Auflage, S. 31.
14. G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. physik. Chem. B, **1**, 393 (1928).

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Halle-Wittenberg.

Oberflächenspannung, Koordinationszahl und Eötvösregel.

Von K. Lothar Wolf und Roselotte Grafe (Halle a. d. S.).

(Eingegangen am 29. Januar 1942)

I.

In einer früheren Mitteilung hatten wir gezeigt[1]), daß der Quotient

$$\varphi = \frac{\lambda_i}{\Sigma_M} \qquad (1)$$

aus der inneren Verdampfungswärme λ_i und der gesamten molaren Oberflächenenergie Σ_M für Flüssigkeiten gegeben sein soll[2]) zu

[1]) Siehe H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf, Kolloid-Z. **91**, 232 (1940).

[2]) Gleichung (2) stellt nur eine Näherung dar. Exakter muß es heißen

$$\varphi = \frac{\sum_1^\infty Z_i a_i}{\sum_1^\infty (Z_i - X_i) a_i},$$

wenn $Z_1 \equiv Z$ die oben definierte Koordinationszahl erster Sphäre, Z_2 die Zahl der zweitnächsten Nachbarn usw. bezeichnen und die Größen a_i die Arbeit messen, welche zur Entfernung eines Nachbarn aus der Sphäre i erforderlich ist. Wo die zwischenmolekularen Kräfte, wie bei den hier zu untersuchenden Flüssigkeiten, schnell mit der Entfernung abfallen (Dispersionskräfte bzw. Dipolrichtkräfte), geht diese Formel mit ausreichender Näherung in (2) über. Näheres hierzu sowie den Zusammenhang mit Untersuchungen von W. Kossel, R. Fricke, J. N. Stranski und R. Haul siehe in einer ausführlichen Abhandlung von R. Grafe (Nova Acta Leopoldina 1942, im Erscheinen).

$$\varphi = \frac{Z}{Z - X}, \qquad (2)$$

wenn die Koordinationszahl Z die Zahl der ein Molekül im Flüssigkeitsinneren unmittelbar („in erster Sphäre") berührenden Nachbarmoleküle, die Oberflächenkoordinationszahl X dagegen die entsprechende Zahl für ein in der Oberfläche befindliches Molekül sein soll. Speziell für chemisch einheitliche Flüssigkeiten ($Z = 12$) soll — vorausgesetzt, daß merkliche Übermolekülbildung nicht besteht — entsprechend den Werten 8 und 9 für X die Zahl φ Werte von 3 bis 4 annehmen. Wir konnten diese Forderung seinerzeit an einer Reihe von Stoffen bestätigen. Da jedoch der in Σ_M gemäß der Beziehung

$$\Sigma_M = \sigma_M + T\frac{d\sigma_M}{dT} \qquad (3)$$

(σ_M = molare Oberflächenarbeit $= \sigma\, V_M^{2/3} N_L^{1/3}$; V_M = Molvolumen; σ = Oberflächenspannung; $N_L = 6{,}023 \cdot 10^{23}$) eingehende, damals aus älteren Messungen entnommene Temperaturkoeffizient $\frac{d\sigma_M}{dT}$, den man herkömmlich meist in der als Eötvös-Konstanten k normierten Form

$$\frac{d\sigma_M}{dT} N_L^{-1/3}$$

angibt, wie einige Unstimmigkeiten[3]) zeigten, nicht hinreichend genau genug bestimmt zu sein schien, maßen wir diesen unter gleichzeitiger

Tabelle I.

Stoff	$\frac{d\sigma}{dT}$	k (erg/Grad.-Mol)	Mittlere Abweichung vom Mittelwert	V_M (cm³)
+ CS_2	0,1562	2,02	+ 0,03	60,315
+ $C_2H_4Cl_2$	0,1338	2,16	+ 0,17	78,48
+ C_2H_5J	0,1126	1,84	— 0,15	80,268
+ $CHCl_3$	0,1400	2,06	+ 0,07	80,522
Dioxan	0,1100	1,70	— 0,29	85,421
+ $C_2H_4Br_2$	0,1327	2,14	+ 0,15	86,28
Benzol	0,1290	2,10	+ 0,11	89,124
+ $CH_3COC_2H_5$	0,1094	1,89	— 0,10	89,47
Anilin	0,1210	2,06	+ 0,07	91,322
Azeton	0,1062	1,73	— 0,26	93,882
Zyklopentan	0,1035	1,93	— 0,06	94,346
CCl_4	0,1140	1,95	— 0,04	96,753
Tetrahydrofuran	0,1172	2,04	+ 0,05	99,487
Chlorbenzol	0,1090	1,91	— 0,08	102,261
Nitrobenzol	0,1136	1,98	— 0,01	102,482
+ $(C_2H_5)_2O$	0,1220	2,17	+ 0,18	103,83
Brombenzol	0,1300	2,44	+ 0,45	105,482
Zyklohexan	0,1000	1,81	— 0,18	108,379
Jodbenzol	0,1110	2,06	+ 0,07	111,833
+ $SiCl_4$	0,1019	2,03	+ 0,04	114,395
Hexan	0,0965	2,02	+ 0,03	126,504
+ Oktan	0,0893	2,22	+ 0,23	162,67
+ PCl_3	0,0994	1,61	— 0,38	
Mittelwert:	0,1156	1,99	± 0,14	
Essigsäure	0,0928	1,09		57,333
Propionsäure	0,0837	1,14		74,624
Buttersäure	0,0826	1,31		92,144
Valeriansäure	0,0890	1,66		108,996
Kapronsäure	0,0845	1,51		125,094
Wasser	0,149	0,87		18,016
Methanol	0,059	0,60		40,591
Äthanol	0,062	0,70		58,487
n-Propanol	0,072	1,00		74,907
i-Propanol	0,073	1,04		76,714
n-Butanol	0,090	1,53		91,699
Zyklopentanol	0,067	0,97		91,197
Glykol	0,081	0,87		55,849

[3]) So sollte nach den bisher vorliegenden Messungen dem Zyklopentan der Wert 1,32, Zyklohexan der Wert 3,22 und Hexan der Wert 2,28 für die „Eötvöskonstante" zukommen.

Wiederholung der σ-Messung[4]) für eine große Zahl von Stoffen — bei besonderer Beachtung sorgfältiger Reinigung — neu. Das Ergebnis dieser Neubestimmung ist den Spalten 1—4 von Tabelle I zu entnehmen; für die dort mit einem Kreuz versehenen Stoffe wurde die experimentelle Unterlage wiederum älteren Arbeiten entnommen[5]).

Die k-Werte erweisen sich jetzt innerhalb des Meßbereiches (22—33° C) für alle nichtassoziierten Stoffe — entsprechend der Forderung der Eötvös-Regel — als weitgehend gleichbleibend zu[6])

$$k = 1{,}99 \pm 0{,}14.$$

Bei den zur Übermolekülbildung neigenden Alkoholen und Säuren ist k dagegen durchweg $< 1{,}99$ und zeigt einen deutlichen Gang innerhalb der homologen Reihen.

Die auf Grund der Neubestimmung von σ_M und k nach (1) und (3) berechneten φ-Werte sind in Tabelle II zusammengestellt[7]). Die Zahlen-

Tabelle II.

Stoff	σ^{22^0} (dyn/cm)	Σ_M (cal/mol)	λ_i (cal/mol)	φ
CS_2	33,58	2150	6610	3,1
CCl_4	28,02	2352 ± 60	7470	3,2 ± 0,1
$SiCl_4$	16,31	1990	6350	3,2
Zyklopentan	22,27	2079 ± 55	6750	$3{,}2_5$ ± 0,1
Zyklohexan	24,66	2208 ± 60	7310	3,3 ± 0,1
Hexan	19,46	2191 ± 75	7500	3,4 ± 0,1
Benzol	28,62	2401	8180	3,4
Dioxan	33,03	2305 ± 55	8700	3,8 ± 0,1
Tetrahydrofuran	27,25	2394 ± 60	6900	2,9 ± 0,1
Azeton	23,18	1995 ± 60	7560	3,8 ± 0,1
Nitrobenzol	43,27	3090 ± 60	11670	3,8 ± 0,1
Anilin	43,36	3000 ± 55	10200	3,4 ± 0,1
Chlorbenzol	33,17	2600 ± 55	8350	3,2 ± 0,1
Brombenzol	36,99	3118 ± 60	8800	2,8 ± 0,1
Jodbenzol	41,13	3152 ± 65	9520	3,0 ± 0,1
$CHCl_3$	26,2	2320	8000	$3{,}4_5$
C_2H_5J	28,1	2080	7310	3,5
Ameisensäure			5310	
Essigsäure	27,44	1472 ± 45	5850	4,0 ± 0,1
Propionsäure	26,52	1627 ± 50	7313	$4{,}5 \pm 0{,}1_5$
Buttersäure	26,58	1886 ± 55	10030	$5{,}4_5 \pm 0{,}3$
Valeriansäure	27,36	2276 ± 60	10530	4,6 ± 0,1
Kapronsäure	28,06	2314 ± 65	—	—
Wasser	72,22	1548	10540	6,8
Methanol	22,35	890 ± 35	9060	10,2 ± 0,4
Äthanol	22,17	1089 ± 45	10080	$9{,}2_5 \pm 0{,}3_5$
n-Propanol	23,73	1444 ± 50	11500	$7{,}9_5 \pm 0{,}2_5$
i-Propanol	21,41	1399 ± 65	10610	$7{,}6 \pm 0{,}3_5$
n-Butanol	24,77	1927 ± 55	11100	$5{,}7_5 \pm 0{,}1_5$
i-Butanol	23,42	1770	10850	6,1
Amylalkohol	23,72	1830	12450	6,8
n-Hexanol	26,44	2220	14900	6,7
Zyklopentanol	32,67	1814 ± 60	9400	5,2 ± 0,2
Zyklohexanol	34,30	2030	10820	5,3
Glykol	47,90	1930 ± 45	11850	$6{,}1_5 \pm 0{,}1_5$
Phenol	42,15	2500	11500	4,6

werte liegen in Bestätigung der oben für chemisch einheitliche, nicht assoziierte Stoffe ausgesprochenen Forderung durchweg[8]) zwischen 3 und 4. Bei den Säuren und Alkoholen ergeben sich dagegen wiederum größere, zum Teil erheblich größere Zahlenwerte[9]).

[4]) Einzelheiten über Meßverfahren, Reinigung und Vergleich mit älteren Messungen siehe in der ausführlichen Darstellung von R. Grafe, Nova Acta Leopoldina, Halle 1942. Dort sind auch Angaben über die Herkunft der benutzten Verdamfungswärmen λ_i.

[5]) Literatur siehe bei R. Grafe, loc. cit.

[6]) Dieser nur an nichtassoziierten Stoffen gewonnene Mittelwert ist etwas kleiner als der bisher üblicherweise angegebene Wert von 2,12 für k.

[7]) Siehe Fußnote 4.

[8]) Nur der Wert von Brombenzol ($\varphi = 2{,}8$) fällt noch etwas außerhalb dieser Grenze. Wie weit bei Stoffen, deren Moleküle (wie z. B. bei den flüssigen Edelgasen) einen sehr kleinen Durchmesser haben, der Wert 3 unterschritten werden kann, siehe R. Grafe, loc. cit.

[9]) Über den Ursprung dieser Werte siehe H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf, loc. cit.

II.

Der Wert 3 bis 4 für die Zahl φ kommt infolge hexagonal dichter Kugelpackung (Ikosaeder bzw. Kubooktaeder der Koordinationszahl 12) der beteiligten Moleküle in der Flüssigkeit zustande. Bei binären Flüssigkeitsgemischen kann diese Art der Packung nur erfüllt sein, wenn der Quotient r_1/r_2 der Radien der beteiligten Moleküle (r_1 = Radius des als Koordinationszentrum betrachteten Moleküls, r_2 = Radius der dieses umgebenden Moleküle), der gleich $\sqrt[3]{V_{M_1}/V_{M_2}}$ gesetzt werden kann[10]), oberhalb von 0,902 liegt. In diesem und nur in diesem Fall kann auch der Wert von φ von dem Mengenverhältnis der Mischungspartner, d. h. von ihrer Konzentration weitgehend unabhängig sein. Wenn dagegen der Radienquotient unterhalb oder weit oberhalb dieser Grenze liegt, ist mit dem Auftreten anderer Packungen (Tetraeder, Oktaeder und trigonales Prisma, Würfel und Archimedessches Antiprisma sowie Pentagondodekaeder mit den Koordinationszahlen 4, 6, 8 und 20)[11]) zu rechnen, die sich ihrerseits nur bei bestimmtem Mengenverhältnis der Mischungspartner durchgehend herstellen lassen. Daraus folgt, daß bei solchen Mischungen die Zahl φ von der Konzentration abhängen soll. Auch diese Erwartung war bereits früher[12]) geprüft worden. Das damals zur Verfügung stehende Meßmaterial erfüllte jedoch die Voraussetzung fehlender Übermolekülbildung nur in einigen Fällen. Wir haben deshalb eine Reihe von nichtassoziierten (dipollosen) Zweistoffgemischen untersucht. Bei diesen zeigt sich, daß, wie gefordert, eine weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit von φ besteht, solange der Quotient r_1/r_2 die oben angegebene Grenze überschreitet; wo r_1/r_2 kleiner als 0,902 wird, tritt dagegen auch bei Fehlen von Übermolekülbildung eine starke Konzentrationsabhängigkeit von φ zutage. Das möge hinreichend belegt sein durch die Angabe der Tabelle III, in welcher die Werte $\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi \text{ ber.}}\right)_{max}$ angeben, wieviel Prozent die an dem Flüssigkeitsgemisch beobachteten von den in einfacher Additivität gemäß der Mischungsregel

$$\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

aus den Werten φ_1 und φ_2 der Mischungspartner berechneten Werten abweichen[13]). Dieses Ergebnis findet eine gewisse Bestätigung auch noch bei Zweistoffgemischen, in denen einer der beiden Mischungspartner zur Übermolekülbildung neigt: auch hier bleibt, wie Tabelle IV zeigt, die Abweichung $\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi \text{ ber.}}\right)_{max}$ fast durchweg[14]) sehr klein, solange r_1/r_2 größer als 0,902 ist; ist das nicht der Fall, so treten grundsätzlich (zum Teil sehr starke) Konzentrationsabhängigkeiten auf. Besondere Beachtung verdienen hier die starke Abweichung und die Unsymmetrie ($c_1^{max} = 0{,}9$) bei den Gemischen von Wasser mit Dioxan und Tetrahydrofuran (siehe Fig. 2).

III.

Die voranstehende Prüfung der Beziehung (1) dürfte für die Betrachtung chemisch einheitlicher Flüssigkeiten eine endgültige Grundlage gegeben haben. Dagegen konnten bei den Flüssigkeitsgemischen nur die maximalen Abweichungen der beobachteten φ-Werte von der einfachen Mischungsregel betrachtet werden. Die vollständige Erörterung der Konzentrationsabhängigkeit der Zahl φ und der Oberflächenspannung σ, für die die Fig. 1 und 2 Beispiele geben mögen, setzt ein ausgedehntes Studium voraus über die Möglichkeiten, wie sich Kugeln von verschiedenem Querschnitt räumlich packen. Für die Ebene ist dieses Problem für Kreise gleichen Durchmessers von P. Niggli[15]) erschöpfend gelöst worden. Seine Lösung für den Raum erfordert noch langwierige theoretische und praktische Untersuchungen allgemeiner Art, die von der Ausbildung geeigneter mathematischer (gruppentheoretischer) wie praktischer Verfahren ihren Ausgang nehmen müssen. Vorbereitende Untersuchungen dieser Art sind gemeinsam mit H. Harms in Angriff genommen[16]).

[10]) Bei den Molekülen der hier betrachteten Stoffe darf, da bei der Meßtemperatur entsprechend ihrem großem Trägheitsmoment ihre Rotationsbewegung voll erregt ist, Kugelsymmetrie der Raumbeanspruchung vorausgesetzt werden.

[11]) Näheres über Koordinationszahl und regelmäßige Körper siehe K. L. Wolf, Theoretische Chemie, Teil 2 (Leipzig 1942), 352; ferner R. Grafe, loc. cit.

[12]) K. L. Wolf und H. Klapproth, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 276 (1940).

[13]) Die Konzentration c_1^{max} in Tabelle III und IV gibt die Konzentration der maximalen Abweichung an, gemessen als Molenbruch des in Spalte 1 jeweils erstgenannten Stoffes.

[14]) Eine starke Abweichung tritt nur beim Flüssigkeitspaar Nitrobenzol-Zyklohexan auf. Es taucht damit die Frage auf, ob hier etwa eine Übermolekülbildung zwischen den Molekülen beider Stoffe (Molekülverbindung) vorliegt.

[15]) P. Niggli, Z. Kristallogr. **65**, 391 (1927); siehe ferner H. Heesch und F. Laves, Z. Kristallogr. **85**, 443 (1933); W. O. Smith, P. D. Foote und P. F. Busang, Phys. Rev. **34**, 1271 (1929).

[16]) Näheres siehe bei R. Grafe, loc. cit.

Tabelle III.

Stoffgemisch	$\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{ber}}\right)_{max}$ in Proz.	c_1^{max}	r_1/r_2	r_2/r_1
Hexagonal dichteste Kugelpackung $Z = 12$			1,000	1,000
Chemisch einheitliche Flüssigkeiten			1,000	1,000
Benzol-Zyklopentan	0	—	0,981	1,019
Benzol-CCl_4	0	—	0,973	1,028
CCl_4-Zyklohexan	0	—	0,963	1,038
Zyklohexan-Hexan	0	—	0,950	1,053
Benzol-Zyklohexan	0	—	0,937	1,067
Dioxan-Zyklohexan	0	—	0,924	1,082
CCl_4-Hexan	0	—	0,915	1,094
Ikosaederpackung $Z = 12$			0,902	1,108
Benzol-Hexan	+ 11,5	0,47	0,890	1,124
Dioxan-Hexan	+ 27,0	0,60	0,877	1,140
Würfelpackung $Z = 8$			0,732	1,368

Tabelle IV.

Stoffgemisch	$\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{ber}}\right)_{max}$ in Proz.	c_1^{max}	r_1/r_2	r_2/r_1
Hexagonal dichteste Kugelpackung $Z = 12$			1,000	1,000
Chemisch einheitliche Flüssigkeiten			1,000	1,000
Zyklohexanol-Zyklohexan	+ 3,5	0,65	0,992	1,008
Zyklopentanol-Zyklopentan	+ 4,0	0,60	0,989	1,012
Nitrobenzol-Zyklohexan	+ 25,0	0,55	0,982	1,019
Dioxan-Anilin	+ 2,0	0,75	0,978	1,023
Zyklopentan-Zyklohexanol	+ 1,0	0,60	0,962	1,039
i-Propanol-Benzol	— 1,5	0,40	0,951	1,051
Dioxan-Chlorbenzol	— 1,5	0,55	0,943	1,061
Hexan-$(Propionsäure)_2$	+ 1,5	0,10	0,943	1,060
Dioxan-Nitrobenzol	+ 0,5	0,60	0,941	1,063
i-Propanol-CCl_4	— 8,5	0,57	0,926	1,080
Ikosaederpackung $Z = 12$			0,902	1,108
Benzol-Hexanol	— 4,0	0,59	0,895	1,119
Glykol-Tetrahydrofuran	+ 7,5	0,77	0,882	1,134
Äthanol-Dioxan	— 15,5	0,60	0,882	1,135
Äthanol-Benzol	— 16,0	0,69	0,869	1,151
Glykol-Dioxan	— 2,5	0,25	0,868	1,152
i-Propanol-Hexan	— 9,0	0,50	0,849	1,178
Äthanol-CCl_4	— 17,0	0,63	0,846	1,183
Äthanol-Zyklohexan	— 16,5	0,57	0,814	1,228
Äthanol-Hexan	— 15,0	0,52	0,775	1,290
Würfelpackung $Z = 8$			0,732	1,368
Wasser-Tetrahydrofuran	+ 36,0	0,91	0,605	1,655
Wasser-Dioxan	+ 16,5	0,89	0,595	1,680
Pentagondodekaederpackung $Z = 20$			0,554	1,804
Oktaederpackung $Z = 6$			0,414	2,416
Tetraederpackung $Z = 4$			0,225	4,444

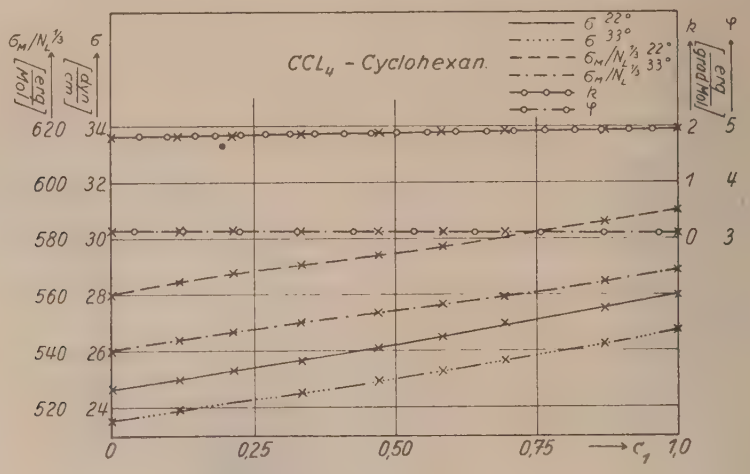


Fig. 1

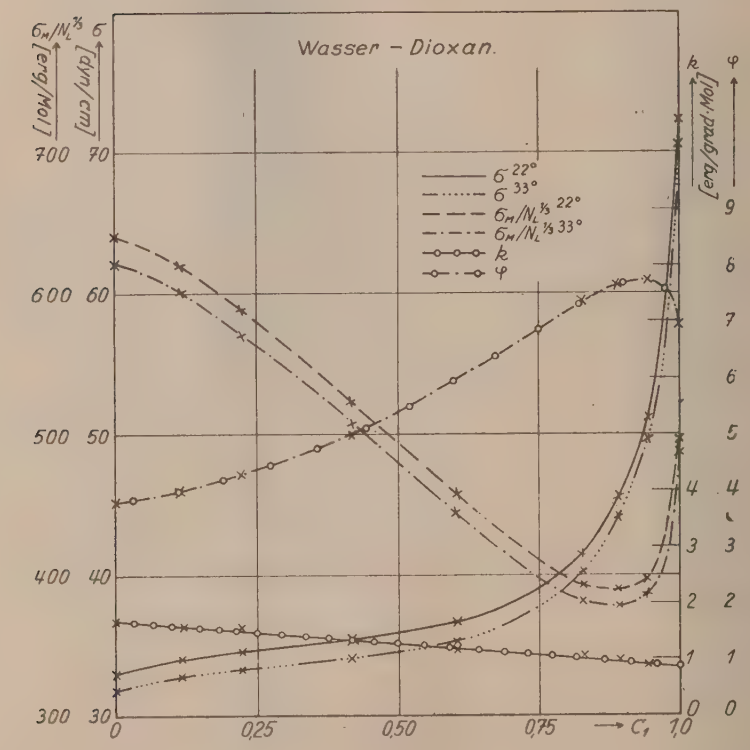


Fig. 2

Zusammenfassung.

Es wird auf Grund neuer Messungen der Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung die Stefan'sche Zahl φ für eine Reihe von chemisch einheitlichen Flüssigkeiten bestimmt und mit der Koordinationszahl 12 in Verbindung gebracht. Größe und Konzentrationsabhängigkeit von φ bei Flüssigkeitsgemischen werden mit der räumlichen Packung der Moleküle in Verbindung gebracht. Auf die Notwendigkeit der Anwendung gruppentheoretischer Methoden wird hingewiesen.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik.

III. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 6. November 1941)

3. Teil.[1])

Die modellmäßige Beschreibung des Frittungsverlaufes.

D. Zur Kinetik der Frittungsvorgänge:

25. Der Frittungsverlauf, bezogen auf die gemeinsamen, hinsichtlich des Schmelzpunktes übereinstimmenden Temperaturen. — 26. Das Schema für die Phänomenologie des Frittungsverlaufes. — 27. Die bisherigen Theorien. — 28. Die Elementarvorgänge. — 29. Die Veränderungen eines einzelnen Kristalls bei allmählich ansteigender Temperatur. — 30. Die Vorgänge, welche zu der Vereinigung zweier in Berührung stehender Kristalle führen. — 31. Deutung der Versuchsergebnisse. — 32. Die modellmäßige Beschreibung des Frittungsverlaufes. — 33. Unregelmässigkeiten infolge von Modifikationsumwandlungen und chemischen Umsetzungen.

25. Der Frittungsverlauf der verschiedenen Stoffe, bezogen auf die gemeinsamen, hinsichtlich des Schmelzpunktes übereinstimmenden Temperaturen.

Tammann (2, 3 u. a. O.) hat verschiedene Kristallpulver erwärmt und die Temperatur festgestellt, bei welcher ein mit möglichst kleiner Kraft innerhalb des Pulvers sich gleichmäßig drehender Rührer als Folge der Vorgänge des „Zusammenbackens" stehenbleibt. Drückt man diese Temperaturen in Bruchteilen ($= \alpha$) des absoluten Schmelzpunktes ($= Ts$) aus, so liegen die von Tammann für Metalle gefundenen α-Werte in der Nähe von 0,33, für Metalloxyde bei 0,52, für Salze etwa bei 0,57 und für die Kohlenstoffverbindungen etwa um 0,90. Ähnliche Regelmäßigkeiten mit sich nicht wesentlich unterscheidenden Zahlenwerten ergeben sich in dieser Darstellung für die Temperaturen der Zunahme des Gleitwinkels, des Auftretens von Hügelchen auf polierten Ebenen, des Beginns der Korngrenzenverschiebung, der Abnahme des elektrischen Widerstandes eines harten Drahtes und der Verschiebung chemischer Einwirkungsgrenzen. Die Feststellung, daß innerhalb bestimmter Stoffklassen diese Erscheinungen immer bei angenähert dem gleichen α-Wert beobachtbar werden, führt Tammann darauf zurück, daß bei diesen Temperaturen die die Atome innerhalb des Kristallgitters betreffenden Vorgänge (= Gitter-Diffusion) anfangen „merklich" zu werden.

Auch wir haben in den Figuren der Abschnitte 8 bis 23 auf der Abszisse außer der üblichen Temperaturangabe ($= t_1{}^0$ C) auch den α-Maßstab eingezeichnet. Der letztere Maßstab ist auch in der

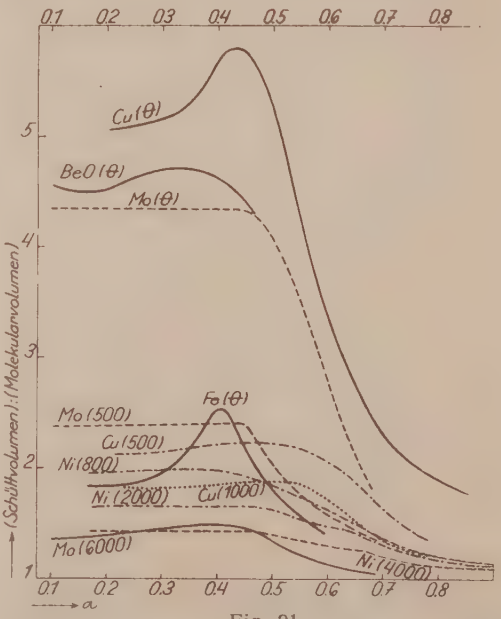


Fig. 21

Fig. 21 als Abszisse aufgetragen worden, und auf der Ordinate ist das Verhältnis von Schüttvolumen bzw. das auf 1 Mol bezogene Volumen des Preßlings zu dem Molekularvolumen aufgetragen, also eine Verhältniszahl, die man als „Aufblähung" bezeichnen kann. Es sind hier für alle Stoffe die Beobachtungen vereinigt, die in der Literatur angegeben sind oder von uns gefunden wurden. Bei jeder Kurve ist der Stoff vermerkt, auf welchen sie sich bezieht und in Klammern der Preßdruck

[1]) 1. Teil: „Zur Systematik und Thermodynamik der Frittungsvorgänge", Kolloid-Z. **97**, 281 (1941). 2. Teil: „Die experimentellen Feststellungen über den Frittungsverlauf", Kolloid-Z. **98**, 6 (1942).

(at) vermerkt, dem der Stoff vor dem Erhitzen ausgesetzt war. Die sich auf das Molybdän und Nickel beziehenden Kurven gründen sich auf die Versuchsergebnisse von Grube und Schlecht (4); hierbei ist die auf das ungepreßte Molybdänpulver sich beziehende Kurve in dem Gebiet $\alpha = 0{,}1$ bis 0,42 in Ermanglung an dazwischen liegenden Beobachtungen willkürlich geradlinig (horizontal) gezeichnet. Die übrigen Kurven betreffen unsere eigenen Versuchsergebnisse, wie sie in den vorangehenden Kapiteln oder bei Hüttig und Mitarbeitern (6) mitgeteilt sind.

Trotzdem also hier sehr verschiedenartige Stoffe mit verschiedener Vorbehandlung von verschiedenen Beobachtern untersucht wurden, zeigen alle Kurven einige übereinstimmende Merkmale. Bis zu einer gewissen Temperatur ist die Aufblähung gering, um dann rascher gegen ein Maximum anzusteigen und nach dessen Überschreitung steil abzusinken. Je weniger das Ausgangsmaterial vorgepreßt ist, desto ausgeprägter sind diese Merkmale. Das Maximum liegt für Cu (0) bei $\alpha = 0{,}44$, für Cu (500) bei $\alpha = 0{,}46$, für Fe (0) bei $\alpha = 0{,}41$, für Mo (6000) bei $\alpha = 0{,}39$, für Ni unsicher zwischen $\alpha = 0{,}36$ und 0,46, für BeO bei $\alpha = 0{,}33$. Das Mittel der aufgezählten Werte ist $\alpha = 0{,}41$. Der in merklicherem Ausmaße einsetzende Anstieg zu diesem Maximum kann auf etwa $\alpha = 0{,}2$ angesetzt werden. Die beiden zuletzt genannten Werte wurden auch bei der schematischen Zeichnung des Verlaufes der Kurve *A* in Fig. 26 verwendet.

Eine Abweichung hiervon zeigt das in Fig. 21 nicht eingezeichnete Fe_2O_3 (vgl. Kurven *b* und *l* in Fig. 12) hauptsächlich dadurch, daß bei etwa $\alpha = 0{,}5$ ein starker Anstieg einsetzt. Es ist dies das Gebiet, wo das Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften u. a. m. auf eine Reduktion des Fe_2O_3 hinweist und damit der Grund für die gestörte Übereinstimmung gegeben ist.

In der Fig. 22 ist nach den gleichen zeichnerischen Regeln, wie sie bei den meisten Figuren der Abschnitte 8—23 angewendet wurden, für die in dieser Beziehung untersuchten Stoffe das Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf bei einem Gleichgewichtsdruck $p = 3$ mm gezeichnet. Gelegentlich ist statt dessen die für den Gleichgewichtsdruck $p = 5$ mm beobachtete Kurve aufgenommen, was in dieser Darstellungsart keinen nachweisbaren Unterschied bedingt. Da eine Zeichnung aller hier zu betrachtenden Kurven in dem gleichen Feld unübersichtlich wäre, sind die einzelnen Kurven gegeneinander von oben nach unten verschoben. Zu jeder Kurve ist der zugehörige Stoff vermerkt und in Klammern der Buchstabe hinzugesetzt, mit welcher die Kurve in dem vorangehenden, dem betreffenden Stoffe gewidmeten Abschnitt bezeichnet ist. Es muß ferner berücksichtigt werden, daß bei dem Zinkoxyd die Zahl der experimentell bestimmten Punkte zu gering ist, um eine vollständige Erfassung des Kurvenverlaufes zu gewährleisten.

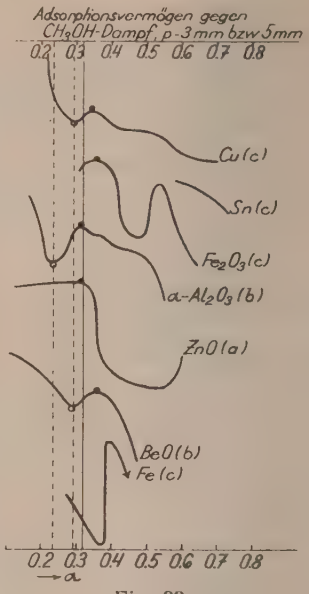


Fig. 22

Auch hier zeigen sich wieder nahezu bei allen Kurven gleiche charakteristische Merkmale. Insbesondere muß festgestellt werden, daß sich in dieser Beziehung keine Unterschiede zwischen den Pulvern der Metalle und der Metalloxyde ergeben. Charakteristisch ist das Minimum des Adsorptionsvermögens (in Fig. 22 mit einem Ringelchen bezeichnet), das in den Grenzen zwischen α=0,235 und $\alpha = 0{,}29$ also im Mittel bei $\alpha = 0{,}26$ beobachtet wird. Unmittelbar darauf folgt stets ein Maximum (in der Fig. 22 durch ein ausgefülltes Ringelchen bezeichnet), das bei den verschiedenen Kurven zwischen $\alpha = 0{,}32$ und $\alpha = 0{,}36$ also im Mittel bei $\alpha = 0{,}34$ liegt. Bei Fe liegt dieses Maximum erst bei 0,39; wir haben diesen letzteren Wert in die Mittelwertsbestimmung nicht einbezogen, da das Eisen bei $\alpha = 0{,}58$ eine Modifikationsumwandlung erleidet, eine individuelle Unregelmäßigkeit, welche das Verhalten des hier interessierenden Normalfalles verwischen könnte. Ein zweites verdecktes Maximum (bei Fe_2O_3, sogar ein spitzes Maximum, das wir aber bei der Festlegung des α-Wertes mit Rücksicht auf den bereits vorhin erwähnten, in diesem Temperaturgebiet

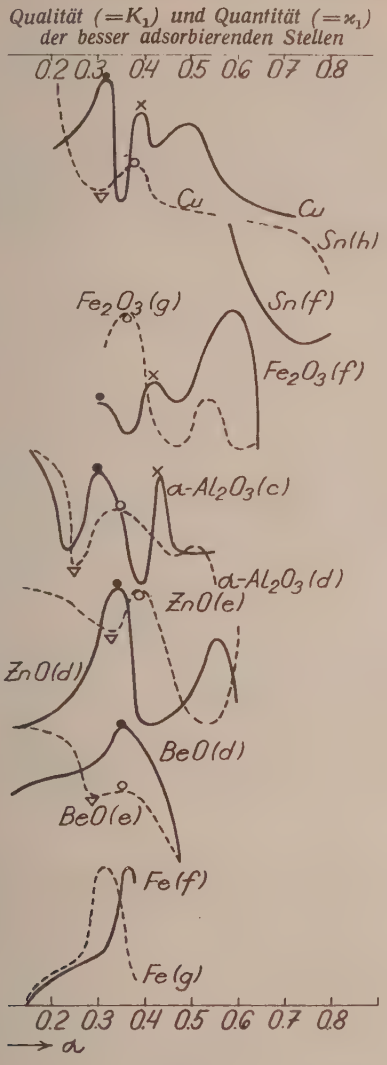


Fig. 23

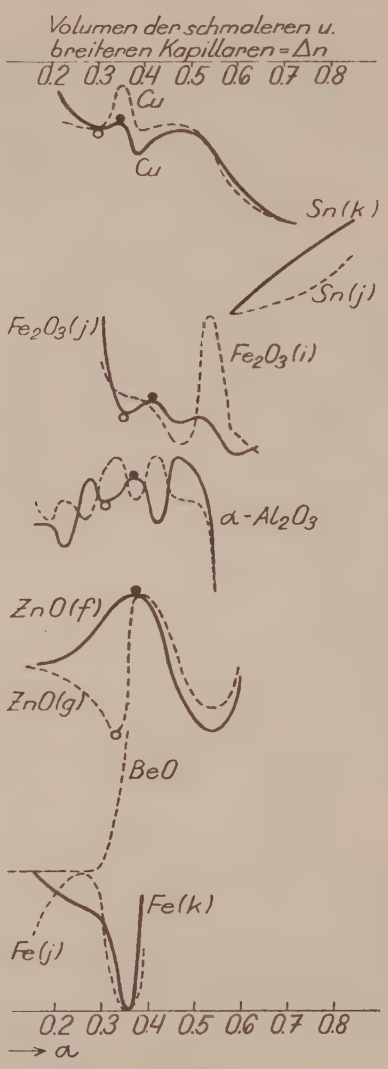


Fig. 24

bereits einsetzenden Übergang in Fe_3O_4 unberücksichtigt lassen) ist etwa bei $\alpha = 0{,}47$ in Ansatz zu bringen. Auch dies ist bei der Aufstellung des Schemas für den Normalfall in der Kurve *B* der Fig. 26 berücksichtigt. Der Anstieg des Adsorptionsvermögens bei dem Zinkoxyd oberhalb $\alpha = 0{,}5$ dürfte eine spezifische Eigentümlichkeit des Zinkoxyds sein, in welcher sich bereits die beginnende Sublimations-Auflockerung kundtut. Auf die Zeichnung der Zinnkurve oberhalb $\alpha = 0{,}75$ haben wir verzichtet, da dort infolge der Modifikationsumwandlungen Unregelmäßigkeiten auftreten.

In Fig. 23 sind in der gleichen Weise wie in Fig. 22 die bereits in den vorigen Abschnitten (vgl. z. B. Abschnitt 8) definierten Angaben über die Qualitäten $= K_1$ (stark voll ausgezogene Kurven) und die Quantitäten $= x_1$ (gestrichelte Kurven) der gegenüber Methanoldampf „besser" adsorbierenden Stellen dargestellt. Für die Qualitäten ist übereinstimmend bei allen Kurven (etwa mit Ausnahme der nach den vorangehenden Ausführungen zu erwartenden Unregelmäßigkeit bei Fe und Fe_2O_3) charakteristisch der Anstieg zu einem Maximum (in der Fig. 23 durch ein ausgefülltes Ringelchen angezeichnet), das in den Gren-

zen zwischen $\alpha = 0{,}30$ und 0,35, also im Mittel bei $\alpha = 0{,}325$ beobachtet wurde. Ein zweites Maximum (durch ein Kreuzchen angezeichnet) liegt innerhalb der Grenzen $\alpha = 0{,}39$ und 0,43, also im Mittel bei $\alpha = 0{,}41$. Wahrscheinlich wird man noch als Normalfall mit einem dritten Maximum in der Gegend von $\alpha = 0{,}53$ rechnen müssen. Die schematische Darstellung des komplikationsfreien Falles ist in Fig. 26 als Kurve *C* aufgenommen.

Für die die Quantitäten betreffenden Kurven ist charakteristisch der schon bei tiefen Temperaturen (wohl schon unterhalb $\alpha = 0{,}15$) einsetzende Abfall der zu einem Minimum führt. Dieses Minimum (in Fig. 23 durch ein kleines auf die Spitze gestelltes Dreieck bezeichnet) liegt für Cu bei $\alpha = 0{,}31$, für α-Al_2O_3 bei $\alpha = 0{,}25$, für ZnO bei $\alpha = 0{,}33$ und für BeO bei $\alpha = 0{,}29$, also im Mittel bei $\alpha = 0{,}30$. Von diesem Minimum erfolgt ein steiler Anstieg zu einem spitzen Maximum (in der Fig. 23 durch ein Ringelchen angezeichnet), das für Cu bei $\alpha = 0{,}38$, für Fe_2O_3 bei $\alpha = 0{,}36$, für α-Al_2O_3 bei $\alpha = 0{,}35$, für ZnO bei $\alpha = 0{,}38$ und für BeO bei $\alpha = 0{,}35$, also im Mittel bei $\alpha = 0{,}36$ liegt. Man muß ferner für den Normalfall in der Gegend von $\alpha = 0{,}52$ mit einem ausgeprägten oder verdeckten Maximum rechnen. Die schematische Darstellung des komplikationsfreien Falles ist in der Fig. 26 als Kurve *D* gezeichnet.

Die Volumina der schmalen Kapillaren, wie wir diejenigen bezeichnen wollen, deren Durchmesser in den Grenzen 1,5 bis $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen, sind in der Fig. 24 durch stark voll gezeichnete Kurven dargestellt. Das erste Minimum (in der Fig. 24 durch ein Ringelchen gekennzeichnet) liegt für Cu bei $\alpha = 0.30$, für Fe_2O_3 bei $\alpha = 0{,}35$, für α-Al_2O_3 (nach einer etwas ereignisreichen Vorgeschichte) bei $\alpha = 0\,31$, für ZnO (dieser Wert ist für die breiteren Kapillaren zuständig) bei $\alpha = 0{,}33$ und für BeO allenfalls bei $\alpha = 0{,}29$; das Mittel ist also $\alpha = 0{,}32$. Das darauf folgende Maximum (in der Fig. 24 durch ein ausgefülltes Ringelchen bezeichnet) liegt für Cu bei $\alpha = 0{,}35$, für α-Al_2O_3 bei 0,37 und für ZnO bei $\alpha = 0{,}37$; läßt man die Werte für Fe_2O_3 und Fe, für die dieses Maximum oberhalb von $\alpha = 0{,}40$ liegen, aus bereits dargelegten Gründen bei der Mittelung unberücksichtigt, so ergibt sich hier als Mittel $\alpha = 0{,}36$. Das darauf folgende Minimum liegt für Cu bei $\alpha = 0{,}38$, für α-Al_2O_3 bei $\alpha = 0{,}42$, also im Mittel bei $\alpha = 0{,}40$. Das nun folgende zweite Maximum liegt für Cu bei $\alpha = 0{,}48$, für α-Al_2O_3 bei $\alpha = 0{,}47$, also im Mittel bei $\alpha = 0{,}475$. Der schematisch dargestellte Kurvenverlauf ist in der Fig. 26 als Kurve *E* eingezeichnet.

Die Kurve für die Volumina der breiteren Kapillaren würde sich in der von uns in der Fig. 26 gewählten schematischen Darstellung kaum nennenswert von der Kurve *E* unterscheiden, so daß auf eine gesonderte Zeichnung verzichtet ist. Allenfalls würden die bei α-Al_2O_3 angetroffenen Verhältnisse eine kleine Verschiebung notwendig machen.

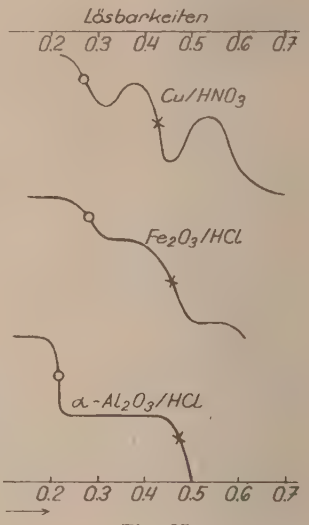


Fig. 25

Schließlich sind in der Fig. 25 die Lösbarkeiten des Kupfers in Salpetersäure (Fig. 2, Kurve *b*), des Eisen(III)-oxyds in Salzsäure (Fig. 12, Kurve *x*) und des α-Aluminiumoxyds in Salzsäure (Fig. 13, Kurve *g*) zum Vergleich gestellt.

Als Ergebnis des vorliegenden Abschnittes merken wir vor: Die Veränderungen der hier betrachteten Eigenschaften liegen bei den von uns hier betrachteten Stoffen in erster Näherung in komplikationsfreien Fällen immer in dem gleichen Sinne, wenn man die Betrachtung bei den jeweils in bezug auf den Schmelzpunkt übereinstimmenden Temperaturen vornimmt. Es muß hervorgehoben werden, daß hierbei keine Unterschiede zwischen Metallen und Metalloxyden gemacht werden mußten, so daß wenigstens in bezug auf diese beiden Stoffklassen eine Verallgemeinerung des hier angetroffenen Verhaltens zulässig erscheint.

Der von Tammann herrührende Vergleich der festen Stoffe in Zuständen, welche hinsichtlich ihres Schmelzpunktes „übereinstimmend" sind,

hat in bezug auf Gase und Flüssigkeiten ein Analogon in der „reduzierten" Zustandsgleichung von van der Waals. Bei Tammann wird die Temperatur in Bruchteilen der absoluten Schmelztemperatur des festen Stoffes, bei van der Waals in Bruchteilen der absoluten kritischen Temperatur des Gases bzw. der Flüssigkeit ausgedrückt. Von der reduzierten van der Waals'schen Zustandsgleichung sagt Nernst (1): „es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen, die das gesamte Verhalten aller homogenen Flüssigkeiten und gasförmigen Substanzen gegenüber Änderungen des Druckes, der Temperatur und des Volumens zum Ausdruck bringt" Natürlich gibt es auch Ausnahmen, nämlich „diejenigen Fälle, wo jene Änderungen eine chemische Reaktion, z. B. Dissoziation oder Polymerisation zum Gefolge haben". Es liegt uns fern, unsere Analogiebetrachtung auch auf einen so weitgesteckten Aspekt ausdehnen zu wollen; aber wir freuen uns, daß bei der Auswertung der Ergebnisse über den Frittungsverlauf nicht jeder Stoff mehr einzeln beschrieben und erläutert werden muß, sondern daß man wenigstens in erster Näherung zu einer allgemein gültigen Darstellungsform gelangt, wenn man den Betrachtungen die hinsichtlich des Schmelzpunktes übereinstimmenden Temperaturen zugrunde legt. Selbstverständlich gibt es auch hier Ausnahmen, nämlich — diejenigen Fälle, wo die durch die Frittung bedingten Änderungen eine chemische Reaktion, z. B. ein Abdissoziieren von Sauerstoff, allenfalls eine Sublimation ohne Zersetzung oder eine Modifikationsumwandlung zum Gefolge haben. [Über die Schmelztemperaturen als Bezugsgröße vgl. auch Swetschnikow (5)].

Schrifttum zu Abschnitt 25.

1. 1921 W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Auflage (Stuttgart 1921).
2. 26. II. 1361 G. Tammann, Z. angew. Chem. **39**, 869 (1926).
3. 31. II. 527 G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. **1930**, 227.
4. 38. II. 1478 G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367 (1938).
5. 41. I. 180 W. N. Swetschnikow, Metallurgist **14**, 28 (1939).
6. 1941 G. F. Hüttig und Mitarbeiter, 124. Mitteilung; Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941).

26. Das Schema für die Phänomenologie des Frittungsverlaufes.

Auf Grund der in dem vorigen Abschnitt vorgenommenen Vergleiche ist in der Fig. 26 für den Frittungsvorgang der Verlauf einiger Eigenschaften so eingezeichnet, daß man ihn als den „Normalfall" ansprechen kann. Es bezeichnet die Kurve *A* die Schüttelvolumina (vgl. Fig. 21), die Kurve *B* das Adsorptionsvermögen gegenüber

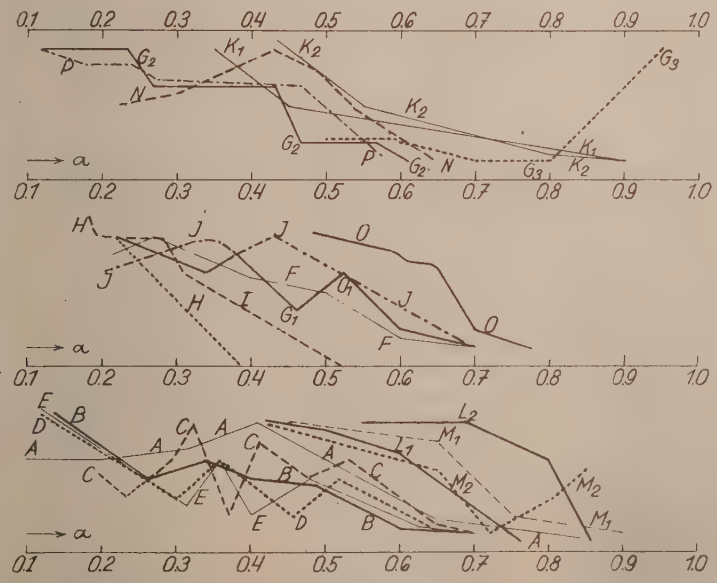


Fig. 26. Schema für die Phänomenologie des Frittungsverlaufes.

Kurve *A*: Schüttvolumina.
B: Adsorptionsvermögen gegenüber CH_3OH.
C: Güte der adsorbierenden Stellen.
D: Anzahl der adsorbierenden Stellen.
E: Volumen d. Kapillaren.
F: Elektromotor. Kraft.
G_1: Lösbarkeit des Kupfers in Salpetersäure.
G_2: Lösbarkeiten in Salzsäure.
G_3: Lösbarkeiten des Bleies in essigsaurer Kadmiumazetatlösung.
H: Gehalt an gasförmigen Bestandteilen.
I: Gehalt an Wasser.
J: Katalytische Wirkung gegenüber dem H_2O_2-Zerfall.
K_1 u. K_2: Elektr. Widerstände.
L_1 u. L_2: Korngröße von oben nach unten aufgetragen.
M_1 u. M_2: Zerreißfestigkeiten.
N: Härten.
O: Schwindung.
P: Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen.

Methanoldampf (vgl. Fig. 22), die Kurve *C* die Güte (Qualität) der adsorbierenden Stellen (vgl. Fig. 23), die Kurve *D* die Anzahl (Quantität) der adsorbierenden Stellen (vgl. Fig. 23) und die Kurve *E* das Volumen der Kapillaren, deren Durchmesser etwa in den Grenzen 2 bis $5 \cdot 10^{-7}$ cm liegen (vgl. Fig. 24). Diese Darstellungen sind in der Fig. 26 noch ergänzt durch die folgenden Kurven:

Die Kurve *F* stellt die elektromotorischen Kräfte dar. Grundlage ist die Kurve *a* des Kupfers (Abschnitt 8). Eine Übertragung dieser Aussagen auf nichtmetallische Stoffe (wie z. B. Metalloxyde) ist keineswegs sinnlos; die elektromotorischen Kräfte müssen symbat verlaufen mit dem Lösungsdruck, Dampfdruck u. a. m., dem auch bei nichtmetallischen Stoffen ein durchaus realer Inhalt entspricht.

Die Kurve G_1 bedeutet die Lösbarkeiten in Salpetersäure, so wie sie durch die Kurve *b* bei Kupfer dargestellt sind, und die Kurve G_2 eine schematische Zusammenfassung der Ergebnisse, wie sie bei der Bestimmung der Lösbarkeiten des α-Al_2O_3 (Kurve *g*) und des Fe_2O_3 (Kurve *x*) in Salzsäure erhalten wurden (vgl. Fig. 25). Die sich unmittelbar daran anschließende Kurve G_3 stellt die Lösbarkeiten des Bleies (Kurve *a*) in einer essigsauren Kadmiumazetatlösung dar.

Die Kurve *H* gibt den Gehalt an Feuchtigkeit wieder, wie er in seinen wichtigsten Merkmalen übereinstimmend durch die Kurve *k* bei dem Kupfer und durch die Kurve *a* bei dem α-Al_2O_3 festgelegt ist.

Die Kurve *I* stellt den Gehalt an gasförmigen Bestandteilen dar, wie er in bezug auf das elektrolytisch dargestellte Kupfer dort durch die Kurve *j* veranschaulicht ist.

Die Kurve *J* gibt die katalytische Wirkung gegenüber dem Wasserstoffperoxydzerfall an. Als Unterlage für die Zeichnung diente die Kurve *g* bei Kupfer unter Berücksichtigung der Kurve l bei dem Eisen.

Die Kurve K_1 stellt den elektrischen Widerstand dar, so wie er sich bei dem Nickel aus der Kurve *b* (und ähnlich bei dem Kupfer aus der Kurve *h*) ergibt. Die Kurve K_2 stellt ebenfalls den elektrischen Widerstand dar, jedoch so wie er sich bei dem Kupfer aus der Kurve *o* und bei dem Eisen aus der Kurve *u* ergibt. Die im Verlaufe der Temperatursteigerung beobachteten Widerstandskurven *f* und *g* zeigen zwischen $\alpha = 0{,}2$ und 0,26 ein Maximum (Gasabgabe).

Die Kurve L_1 gibt in der Ordinatenauftragung von oben nach unten die Korngrößen an und gründet sich auf die bei dem Eisen mitgeteilten Kurven *y* und *z* (Schlecht, Schubardt und Duftschmid). Diese Ergebnisse würden auch ganz gut mit den Tammann'schen Angaben zusammengehen. Sehr stark gegen die höheren Temperaturen verschoben ist die die gleiche Eigenschaft wiedergebende Kurve L_2, welche die von Sauerwald und Mitarbeitern herrührenden und in unserer Darstellungsart untereinander sehr gut übereinstimmenden Ergebnisse an Eisen (Kurve *v*), Kupfer (Kurve *p*) und Nickel (Kurve *e*) zur Unterlage hat.

Die Kurve M_1 stellt die Zerreißfestigkeiten mit der Ordinatenauftragung von oben nach unten dar. Dieser Verlauf entspricht Beobachtungen an Kupfer (Kurve m_1), an Fe_2O_3 (Kurve *a'*) und an Fe_3O_4 (Kurve *a*, abgesehen von dem Anstieg daselbst oberhalb $\alpha = 0{,}7$). Der bei unserer Kurve M_1 der Fig. 26 zwischen $\alpha = 0{,}65$ und 0,75 festgestellte Steilabfall ist bei dem Nickel (Kurve *d*) etwa zwischen $\alpha = 0{,}54$ und 0,63 beobachtet worden, wohingegen der Verlauf der Kurve *a* bei dem CuO den Steilabfall verschoben in der Richtung gegen die höheren Temperaturen vermuten läßt. Die Kurve M_2 entspricht der Kurve m_2 bei Kupfer und der Kurve *a* (umgekehrte Ordinatenauftragung) bei dem Natriumchlorid. Von den Zugfestigkeiten kaum grundsätzlich verschieden dürften die Verhältnisse bei den Druckfestigkeiten liegen. Anders ist die Sachlage offenbar bei den Brinell-Härten, welche durch

die Kurve *N* veranschaulicht werden. Diese Kurve mit dem Maximum bei $\alpha = 0{,}43$ entspricht den an Gold (Kurve *c*) ausgeführten Beobachtungen. Dieses Maximum liegt bei Kupfer (Kurve *s*) bei $\alpha = 0{,}35$, hingegen bei dem Eisen (Kurve *t*) bei $\alpha = 0{,}48$.

Die Kurve *O* stellt die an dem Fe_2O_3 (Kurve *z*) beobachtete „Schwindung" dar.

Die Kurve *P* stellt das Adsorptionsvermögen gegenüber gelöstem Eosin bzw. gelöstem Kongorot dar. Wir verzichten auf eine gesonderte zeichnerische Gegenüberstellung der diesbezüglichen Ergebnisse bei dem Fe_2O_3 (Kurven *u* und *v*), dem ZnO (Kurven *h* und *i*) und dem α-Al_2O_3 (Kurven *h*, *i*, *j* und *k*). Die uns hier angehenden Merkmale sind (etwa mit Ausnahme der Kurve *h* bei dem ZnO, bei welchem die Effekte an sich gering sind) überall die gleichen. Der Zeichnung des vorliegenden Normalfalles haben wir im wesentlichen die bei dem Al_2O_3 erhaltene Kurve *h* zugrunde gelegt.

27. Die bisherigen Theorien über den Frittungsverlauf.

Sauerwald kommt das Verdienst zu, daß er die Frittungsvorgänge begrifflich streng abge-

grenzt hat gegen die nach einer Verformung fester Körper auftretenden Rekristallisationsvorgänge und die Grundlagen einer Theorie der Frittungsvorgänge geschaffen hat. Eine vollständige Zusammenstellung der diesbezüglichen Arbeiten Sauerwald's bringen wir als Abschluß dieses Abschnittes. Seine Theorie und auch deren späterer Ausbau durch andere Autoren gründet sich so gut wie ausschließlich auf die Verfolgung der mechanischen Eigenschaften, der Raumerfüllung, des elektrischen Widerstandes und des mikroskopischen, allenfalls auch röntgenspektroskopischen Bildes. Die Versuche sind ganz überwiegend an gepreßten Pulvern ausgeführt, so daß ihre Auswertung für den uns wegen seiner komplikationsfreieren Sachlage zunächst interessierenden Fall eines nicht vorgepreßten Pulvers manchmal nur auf dem Wege einer Extrapolation möglich ist. Bei einem Frittungsvorgang, der sich bei allmählich gesteigerter Temperatur vollzieht, unterscheidet diese Theorie zeitlich aufeinander folgende Einzelvorgänge, welche wir mit einigen Ergänzungen aus den Arbeiten anderer Forscher und Erläuterungen aus dem eigenen Vorstellungskreis hier aufzählen.

1. Periode („Die Adhäsions-Periode"): Eine schon bei tiefen Temperaturen einsetzende und sich mit steigender Temperatur gleichfalls steigernde Verfestigung in dem Zusammenhalt der einzelnen Pulverteilchen. Als Ursache dieser Erscheinung werden die zwischen den Oberflächen verschiedener Teilchen wirkenden Adhäsionskräfte angegeben. Eine Voraussetzung für diesen Vorstellungskreis ist die Annahme eines relativ großen, allenfalls über die molekularen Dimensionen hinausgehenden Wirkungsbereiches der Adhäsionskräfte. Das Reaktionsziel dieser Kräfte kann nur das vollständige Zusammenwachsen der Kristallite und damit das Verschwinden der Oberflächen sein, zwischen denen die Adhäsionskräfte wirksam sind; je mehr sich die Adhäsionskräfte ihrem Reaktionsziel nähern, desto mehr wird für sie die Bezeichnung Kohäsionskräfte zuständig. Man darf nicht annehmen, daß bei tieferen Temperaturen die Adhäsionskräfte kleiner wären als bei höheren. Wenn dennoch bei tieferen Temperaturen eine geringere Wirkung beobachtet wird (oder diese Wirkung bei Metalloxyden unter vergleichbaren Verhältnissen kleiner ist als bei Metallen), so braucht dies nur auf einem langsameren Ablauf in der Einstellung auf einen höheren Festigkeitsgrad zu beruhen. Die Periode 1 ist dadurch gekennzeichnet, daß die Moleküle, zwischen denen die Adhäsionskräfte ein gegenseitiges Herüberziehen bewerkstelligen möchten, dennoch praktisch alle in ihren ursprünglichen Kristallverbänden, also in ihren ursprünglichen räumlichen Lagen verbleiben. Ähnlich wie bei der Katalyse die chemischen Affinitätskräfte des Katalysators zu dem Substrat zu der Realisierung der angestrebten Vereinigung zu gering sind, ist hier die Dauer dieser Kräftewirkung zu kurz, um das angestrebte Reaktionsziel zu erreichen. Selbstverständlich ist der Zustand der in einem Adhäsionskraftfeld befindlichen Oberflächenmoleküle ein anderer als derjenigen Moleküle, welche in einer freien Oberfläche liegen. Die Frage, inwieweit die Adhäsionskräfte eine „Aktivierung" bzw. „Stabilisierung" der betroffenen Oberflächenmoleküle bewirken, scheint uns interessant, aber einstweilen verfrüht. Es sei nur darauf hingewiesen, daß wir bei der Wechselwirkung in einem Gemisch zweier verschiedener Pulver als ersten Vorgang die „Abdeckungs-Periode" beobachten [vgl. z. B. Hüttig (25), S. 885], die ihrem Wesen nach ein weitgehendes Analogon zu der vorliegenden „Adhäsions-Periode" darstellt. Es ist verständlich, daß die Größe der in der Adhäsions-Periode beobachteten Effekte mit steigendem Druck des Vorpressens zunimmt; die Moleküle der sich gegenüberstehenden Oberflächen werden einander dadurch nähergerückt, die Größe der sich gegenseitig berührenden Oberflächen wird vermehrt; das alles bedeutet in grundsätzlich der gleichen Weise wie eine Temperatursteigerung eine Erhöhung der Geschwindigkeit des auf eine Verfestigung abzielenden Vorganges. Es ist auch nicht weiter verwunderlich, daß der Grenzfall der erreichbaren Verfestigung diejenige ist, welche dem massiven Metallstück zukommt. Als weiteres Merkmal dieser „Adhäsions-Periode" bezeichnet Fast (33) das Fehlen einer merklichen Schrumpfung. Da die technisch interessierenden Verfestigungsvorgänge in dieser, bei verhältnismäßig tieferen Temperaturen sich am stärksten auswirkenden Periode stattfinden, ist es also nicht nur vom wissenschaftlichen Standpunkt aus unzweckmäßig, die tieferen Temperaturen aus der Untersuchung auszuschalten und die Dinge erst bei jenen Temperaturen interessant zu finden, bei welchen ein Kornwachstum einsetzt. Die durch die Adhäsion bewirkten Vorgänge dauern so lange an, als sich Kristallitenoberflächen gegenüberstehen (vgl. Abschn. 30). Bei den höheren Temperaturen überlagern sich auch andere Erscheinungen und können das Gesamtgeschehen beherrschen.

2. Periode (Periode der „Oberflächen-Diffusion"): Diese unter anderen von Fast (33) auf Grund der Ergebnisse anderer Forscher verdol-

metschte Periode ist in den Sauerwald'schen Theorienbildungen nicht enthalten. Diese Periode, für welche wir den Fast'schen Ausdruck „eigentliche Sinterung" peinlichst vermeiden möchten (vgl. Abschn. 2) soll bei höheren Temperaturen auftreten. Ihre Merkmale sind: Beträchtliche Schrumpfung und damit eine entsprechende Abnahme der Porosität, die mikroskopische Feststellung einer Neigung der Pulverkörner zu einem „Zusammenfließen", trotzdem von einem Schmelzvorgang noch nicht die Rede sein kann. Zur Erklärung wird ein durch Volmer und seine Schule [Volmer und Neumann (26), Volmer und Estermann (1); vgl. z. B. auch Volmer (31)] untersuchtes Phänomen herangezogen, demzufolge eine merkliche Beweglichkeit der Moleküle in der Kristalloberfläche („Oberflächen-Diffusion") bei viel tieferen Temperaturen als der Schmelztemperatur, ja sogar bei wesentlich tieferen Temperaturen, als sie dem Beginn eines merklichen Platzwechsels innerhalb des Gitters („Gitter-Diffusion") entsprechen, einsetzt (vgl. Abschnitt 29). Bei Temperaturen, bei denen diese Oberflächen-Diffusion in merklichem Ausmaße in Erscheinung tritt, wird also immer ein bestimmter Bruchteil der in der Oberfläche der Kristallite liegenden Moleküle sich nach Art eines zweidimensionalen Gases bewegen. Steht ein Teil einer Kristallitoberfläche gegenüber der Oberfläche eines benachbarten Kristalliten, so entsteht in der Oberfläche eine Potential-Differenz; dies wirkt sich so aus, daß die Moleküle bevorzugt von der (edleren) freien Oberfläche in die in der Richtung zu dem benachbarten Kristalliten liegende Spalte hineinwandern und dieselbe allmählich ausfüllen („Brückenbildung" und dadurch Verfestigung und Schrumpfung). Auch dieser Vorstellungskreis hat ein Analogon zu den Vorgängen in einem aus zwei verschiedenen Komponenten bestehenden Pulvergemisch. Auf die Periode des Abdeckungseffektes folgt dort bei etwas gesteigerter Temperatur ein Wandern der Oberflächenmoleküle der leichter beweglichen über die Oberfläche der anderen schwerer beweglichen Komponente (= „Periode der Aktivierung infolge der Bildung molekularer Oberflächenüberzüge"); sobald die Moleküle der leichter beweglichen Komponente auf der Oberfläche der schwerer beweglichen Komponente geeignete Stellen gefunden haben (= „Periode der Desaktivierung der molekularen Oberflächenüberzüge"), werden sie ortfest auf der Oberfläche eingebaut [vgl. z. B. Hüttig (25), S. 885 f.; Hüttig und Theimer (36) u. a. O.]. — Auch die Theorienbildung über die Rekristallisation verformter Kristalle dürfte ohne einen ähnlichen Vorstellungskreis kaum auskommen [vgl. z. B. Burgers (37), § 95].

3. Periode („Periode der Korngrenzenverschiebung"): Das wesentliche Merkmal ist hier eine Verschiebung der Kristallitgrenzen, also ein Vorgang, dem zufolge ein Kristall den benachbarten aufzehrt, wodurch eine Kornvergröberung zustande kommt. Es ist keineswegs so, daß von vornherein der aufzehrende Kristall der größere und der aufgezehrte der kleinere sein muß. Die Erklärung Sauerwald's (vgl. Abschn. 30), welche auch Tammann vertritt, geht dahin, daß im allgemeinen kristallographisch verschieden charakterisierte Ebenen aneinanderstoßen werden. Ihre kristallographische Verschiedenheit wird sich auch in einer Verschiedenheit ihres „Wirkungsbereiches" ausprägen, das ist die Entfernung, auf welche sich die eine Oberfläche von einer benachbart liegenden Oberfläche des nächsten Kristallites Moleküle einfangen und anbauen kann. Senkrecht zu der Fläche mit dem größeren Wirkungsbereich wird der zugehörige Kristall auf Kosten des Nachbarkristalles wachsen, und die Korngrenze wird sich in diesem Sinn verschieben, bis der Nachbarkristall aufgezehrt ist. Es ist klar, daß ein solcher Vorgang schließlich zu einer verhältnismäßig kleinen Anzahl großer kristallographisch parallel orientierter (d. h. in bezug auf den Wirkungsbereich gleichartige Flächen sich gegenseitig zukehrender) Kristalle führen muß, eine Folgerung, die beispielsweise an Korundpulvern von Ryschkewitsch (35, 32, 24) bestätigt wurde. Den Versuchen von Sauerwald entnimmt man als Temperatur für den Beginn einer im Mikroskop merklich werdenden Korngrenzenverschiebung ein $\alpha = 0{,}69$; die Angaben der anderen Autoren liegen meist wesentlich tiefer, so z. B. ergibt eine von Schlecht, Schubardt und Duftschmid (15) an Eisenpulver durchgeführte Untersuchung für die beginnende Korngrenzenverschiebung ein $\alpha = 0{,}44$. Diese Beobachtungen hängen auch bei ein und demselben Stoffe von manchen variablen Umständen ab, insbesondere ist die Abhängigkeit von der Hitzevorbehandlung von grundsätzlichem Interesse. Entgegen Trzebiatowski (23, 21, 20, 17) vertritt Sauerwald die These, daß der Vorpreßdruck ohne Einfluß auf diese Temperatur ist. Er nimmt ferner an, daß es sich hier gewissermaßen um Auflockerungsvorgänge handelt, welche nachteilig auf die Festigkeiten wirken. Eine Bestätigung gibt hierfür H. G. Müller (22) an vorgepreßten Steinsalzkristallen [vgl. hierzu auch die

Theorie von Balschin (29) über die auseinandertreibenden Kräfte bei dem Frittungsvorgang].

4. Periode („Periode der Gitter-Diffusion"): Wenn die Oberflächen-Diffusion (= 2. Periode) eine Brückenbildung zwischen den Kristalliten herbeiführen kann, so kann dies bei entsprechend höheren Temperaturen die Gitter-Diffusion — d. h. ein Molekül-Transport durch den ganzen Kristallquerschnitt hindurch — um so eher tun.

5. Periode („Bildung neuer Kristallisationszentren"): Schließlich sind auch Fälle beobachtet worden, wo bei den höchsten Temperaturen neue Kristallkeime entstanden sind („Rekristallisation"), die soweit anwachsen, bis sie mit anderen neugebildeten Kristallen in Berührung kommen [vgl. Fast (33)].

Die von Hedvall (10) gegebene Einteilung der Frittungsvorgänge in die Auswirkung reiner Schrumpfungskräfte in niedrigeren Temperaturlagen und dem gleichzeitigen Mitwirken von Kristallwachstumsvorgängen bei höheren Temperaturen läßt sich gleichfalls in das obige Schema einordnen, wenn auch diese Beobachtungen nur an Eisenoxyden mit ihren die Sachlage komplizierenden Oxydations- und Reduktionsmöglichkeiten durchgeführt wurden.

Im übrigen soll die Aufstellung des obigen Schemas keineswegs die Behauptung beinhalten, daß jede der aufgezählten und charakterisierten Perioden für eine bestimmte Temperaturlage eine maßgeblich dominierende Erscheinung darstellt. Hingegen kommt auf alle Fälle zu dem oben aufgestellten idealisierten Schema die reale Tatsache des Vorhandenseins von Verunreinigungen, insbesondere auch von Oxydhäuten auf Metallen [Weibke (34), de Boer (27), § 21, Kapitel VI, Shaw und Leavy (14)]. Diese können auch dann den Frittungsverlauf beeinflussen, wenn sie in einer nach den üblichen analytischen Methoden kaum mehr faßbaren Menge vorhanden sind (vgl. hierzu die Tabelle 1, Kolonne 4). Alle Erfahrungen gehen übereinstimmend dahin, daß sie für den Frittungsablauf ein hemmendes Moment darstellen. Über einen solchen Einfluß von in Metall gelösten Gasen berichtet die Arbeit von Grube und Schlecht (30).

Die gleichen theoretischen Gesichtspunkte, wie sie hier für die Frittungsvorgänge entwickelt wurden, gelten auch für den Vorgang des Preßschweißens [Sauerwald (9)].

Schrifttum zu Abschnitt 27.

1. 22. I. 911 M. Volmer und I. Estermann, Z. Physik **7**, 13 (1921).
2. 22. III. 861 F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922).
3. 23. III. 607 F. Sauerwald, Z. Elektrochem. **29**, 79 (1923).
4. 24. I. 2303 F. Sauerwald, Z. Metallkunde **16**, 41 (1924).
5. 24. II. 237 F. Sauerwald, Metall u. Erz **21**, 117 (1924).
6. 24. II. 237 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **30**, 175 (1924).
7. 25. I. 1474 F. Sauerwald und E. Jaenichen, Z. Elektrochem. **31**, 18 (1925).
8. 25. I. 1475 F. Sauerwald und G. Elsner, Z. Elektrochem. **31**, 15 (1925).
9. 25. II. 1487 F. Sauerwald, Stahl u. Eisen **45**, 1274 (1925).
10. 26. II. 2377 J. A. Hedvall, Z. physik. Chem. **123**, 33 (1926).
11. 1928 F. Sauerwald, Z. Metallkunde **20**, 227 (1928).
12. 29. I. 1146 F. Sauerwald und J. Hunczek, Z. Metallkunde **21**, 22 (1928).
13. 29. II. 1213 F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde (Berlin 1929).
14. 1930 P. E. Shaw und E. W. L. Leavy, Philos. Mag. **10**, 809 (1930).
15. 31. II. 3253 L. Schlecht, W. Schubardt und F. Duftschmid, Z. Elektrochem. **37**, 485 (1931).
16. 32. I. 1427 F. Sauerwald und S. Kubik, Z. Elektrochem. **38**, 33 (1932).
17. 33. I. 2909 W. Trzebiatowski, Naturwiss. **21**, 205 (1933).
18. 33. II. 1133 F. Sauerwald, Naturwiss. **21**, 467 (1933).
19. 33. II. 3084 F. Sauerwald und L. Holub, Z. Elektrochem. **39**, 750 (1933).
20. 34. I. 2878 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 75 (1934).
21. 34. I. 2898 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 87 (1934).
22. 36. I. 2291 H. G. Müller, Z. Physik **96**, 321 (1935).
23. 35. I. 851 W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 91 (1934).
24. 35. II. 1932 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. keram. Ges. **16**, 111 (1935).
25. 37. I. 2923 G. F. Hüttig, 101. Mitteilung; Angew. Chem. **49**, 882 (1936).
26. 1937 M. Volmer und K. Neumann, Phys. regelm. Ber. **5**, 131 (1937.)
27. 1937 J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen (Leipzig 1937).
28. 38. II. 1732 W. Trzebiatowski, Naturwiss. **26**, 462 (1938).
29. 38. I. 2052 M. J. Balschin, Vestnik Metallopromyshlemnosti **1938** (2), 124; (4), 89; Metal Ind. Herold I—V, **16**, No. 17, 87; No. 18, 82, 91 (1936); **18**, No. 2, 124; No. 4, 89 (1938).
30. 38. II. 1478 G. Grube und H. Schlecht, Z. Elektrochem. **44**, 367 (1938).
31. 38. II. 2568 M. Volmer, Ver. Dtsch. Ing. **74**, 163 (1936).
32. 40. I. 2282 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 477 (1939).
33. 40. I. 3570 J. D. Fast, Österr. Chem. Ztg. **43**, 27 (1940).
34. 41. I. 1518 F. Weibke, Angew. Chem. **53**, 313 (1940).

35. 41. I. 2845 E. Ryschkewitsch, Ber. Dtsch. keram. Ges. **22**, 54 (1941).
36. 41. II. 154 G. F. Hüttig und H. Theimer, 120. Mittlg., Z. anorg. allg. Chem. **246**, 51 (1941).
37. 41. II. 1123 W. G. Burgers, Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung (Leipzig 1941).
38. 1941 F. Sauerwald, Metallwirtschaft **20**, 649 (1941).

28. Die Elementarvorgänge des Frittungsverlaufes.

Das Fritten innerhalb eines Pulvers ist ein Vorgang, der eine räumliche und zeitliche Summation einer großen Anzahl von Teilvorgängen darstellt, welche untereinander recht verschieden sind. Diese Verschiedenheit ist bedingt durch kontinuierliche Vielheit von Möglichkeiten, mit welchen die einzelnen Kriställchen zu Beginn des Vorganges miteinander in Berührung treten können. Als Elementarvorgänge wollen wir den Ablauf eines aus dem Gesamtaggregat herausgeschnittenen Teilvorganges bezeichnen, also in unserem speziellen Fall die Geschichte zweier miteinander in Berührung stehender Einzelkriställchen. Hierbei wird man zunächst als Ausgangspunkt einen in bezug auf die gegenseitige Lage möglichst einfach und wohl definierten Fall (z. B. gleich große, mit den kristallographischen Hauptachsen parallel oder senkrecht zueinander gestellte Kriställchen) studieren und erst dann das Kontinuum der gegenseitigen Lagerungsmöglichkeiten als weitere Variable einführen. Hierauf muß die statistische Verteilung dieser Lagerungsmöglichkeiten festgestellt werden, und erst dann kann eine Summation der Elementarvorgänge den Gesamtverlauf innerhalb des Pulvers ergeben. Es ist dies ein Weg, der demjenigen der kinetischen Gastheorie insofern ähnlich ist, als auch dort gedanklich den einzelnen Gasmolekülen und ihren Zusammenstößen bestimmte Eigenschaften zugeschrieben wurden, aus denen dann das Verhalten des gesamten gasförmigen Aggregates zwangsläufig und eindeutig gefolgert werden kann. Während aber die kinetische Gastheorie zumindest in ihren Anfängen mangels einer direkten Beobachtbarkeit von Molekülen und deren Wechselwirkungen für ihre Elementarvorgänge einfach ohne sonstige Beweismöglichkeiten die Annahmen auszuprobieren hatte, welche zu einer richtigen Darstellung des Gesamtverlaufes führen, ist bei den Frittungsvorgängen in Pulvern sowohl eine direkte Beobachtbarkeit des Gesamtverlaufes wie auch in vieler Hinsicht diejenige der Elementarvorgänge möglich. Dies ist sicher ein großer Vorteil, der aber dazu führen kann, daß der von der Beobachtung des Gesamtverlaufes zur Ergründung der Elementarvorgänge vorgetriebene Stollen sich nicht mit demjenigen in der entgegengesetzten Richtung gebohrten begegnet und die beiderseitigen Bauherren einander Vorwürfe machen. Ein Nachteil gegenüber der Methodik der kinetischen Gastheorie bleibt auf alle Fälle das den Frittungsvorgängen zukommende dichtere, den ganzen Raum ausfüllende Energiefeld; während für die kinetische Gastheorie die Eigenschaften ihrer Moleküle und deren Zusammenstöße dieselben sind, gleichgültig, ob sie für sich isoliert sind oder innerhalb des Gasaggregates betrachtet werden, ist es bei den Frittungsvorgängen (allgemein bei den Vorgängen innerhalb kondensierter Phasen) grundsätzlich anders: Die Summation der an der Wechselwirkung eines isolierten Kristallpaares beobachteten Effekte kann den Gesamtverlauf nur bei dem Ansatz richtig wiedergeben, daß jedes Kriställchen gleichzeitig immer von mehreren anderen Kriställchen umgeben ist und daß der Elementarvorgang also nur ein willkürlicher Ausschnitt aus einem sich nach allen Richtungen erstreckenden Kontinuum ist. Man kann es auch so ausdrücken: die Teilvorgänge, an denen die Summation vorgenommen werden soll, dürfen nicht für sich isoliert, sondern müssen innerhalb des Kraftfeldes und des Geschehens des Gesamt-Aggregates betrachtet werden.

In der notwendigerweise zunächst einsetzenden isolierten Betrachtungsart stellen die Elementarvorgänge nicht nur die Bausteine für einen einzigen Reaktions-Typus (z. B. den Frittungsvorgang) dar, die gleichen Bausteine können in neuartigen Verquickungen bei vielen anderen Reaktions-Typen auftreten (z. B. Reaktionen zwischen festen Stoffen). Sie sind also die Träger jener breiteren Gesetzmäßigkeiten, durch welche das Gesamtgeschehen auf eine gemeinsame Grundlage gestellt wird.

Auch die von uns als Elementar-Reaktion abgegrenzten Vorgänge stellen noch einen Komplex an Geschehen dar, dessen Analyse zu den durch einen noch größeren Gültigkeitsbereich gekennzeichneten Ur-Reaktionen führt. Als solche wollen wir die gesetzmäßig einfachsten, sich zwischen den Atomen oder Molekülen abspielenden Teilvorgänge bezeichnen, welche also molekularkinetisch keiner weiteren begrifflichen Aufspaltung fähig sind und die sich wenigstens prinzipiell aus dem Bau der Atome und Moleküle erklären lassen. — Zur Nomenklaturfrage muß bemerkt werden, daß in der Gaskinetik für den hier umrissenen Begriff der „Ur-Reaktion“ auch meist gleichbedeutend die Bezeichnung „Elementar-Reaktion“ ge-

braucht wird [vgl. z. B. G.-M. Schwab (1), S. 7], wohingegen wir [und ähnlich Burgers (2), S. 3] hier der Bezeichnung „Elementar-Reaktion" (oder „Elementarvorgang") einen anderen, etwas komplexeren Begriff zuordnen.

Die Frittungsvorgänge erfordern die Klarlegung der beiden folgenden Elementar-Vorgänge:

1. Die Veränderungen, welche ein einzelner Kristall im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Temperatur erleidet (Abschnitt 29).

2. Die Vorgänge, welche zu der Vereinigung zweier in Berührung stehender Kristalle zu einem Einkristall führen (Abschnitt 30).

Schrifttum zu Abschnitt 28.

1. 31. II. 815 G.-M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik (Berlin 1931).
2. 41. II. 1123 W. G. Burgers, Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung (Leipzig 1941).

29. Die Veränderungen, welche ein einzelner Kristall im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Temperatur erleidet. Zweidimensionale Schmelzvorgänge.

Bei realen Temperaturen beherbergt ein Kristall Wärmeenergie, welche wesensgleich mit Schwingungen der Gitterbausteine (Atome, Atomgruppen, Moleküle, Ionen) ist. Auch bei einer konstant gehaltenen homogenen Temperatur schwingen nicht alle untereinander gleichartigen Gitterbausteine mit gleichen Energien. In jedem Zeitpunkt verteilt sich die Energie in verschiedenem Ausmaße auf die einzelnen Gitterbausteine. Die Art dieser Verteilung ist durch das Maxwellsche Gesetz über die Energieverteilung gegeben. Überdies vermag nicht jeder Gitterbaustein jede beliebige Menge Schwingungsenergie aufzunehmen; entsprechend einer aus der Planck'schen Quantentheorie sich ergebenden Forderung vermögen die einzelnen Gitterbausteine nur solche Schwingungsenergien aufzunehmen oder abzugeben, welche proportional den ganzzahligen Vielfachen ihrer Schwingungsfrequenz sind.

Entsprechend dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz der Energie wird es bei jeder realen Temperatur Gitterbausteine mit sehr verschiedener, also auch mit recht hoher Schwingungsenergie geben; bei konstanter Temperatur wird lediglich ein bestimmter, der Temperatur entsprechender Mittelwert der thermischen Energie aufrechterhalten. Diejenigen Gitterbausteine, welche nun gerade einen besonders hohen Gehalt an Energie besitzen, werden aus dem Gitterverband herausgeschleudert; sie können dann z. B. im Austausch mit anderen beweglichen Gitterbausteinen neue Plätze einnehmen oder überhaupt innerhalb des Kristallgitters regellos umherirren. Im ersteren Fall spricht man von „Platzwechsel-Vorgängen" [Tammann (1)], im letzteren Fall von „vagabundierenden Gitterbestandteilen" [Hüttig (3)], in beiden Fällen von einer „Selbst-Diffusion in dem Kristallgitter" [vgl. z. B. Seith (24); Wagner (25); Jost (15)]. Über diese Vorgänge besteht eine ausgezeichnete Monographie von Jost [(15), vgl. auch v. Hevesy (11)].

Die Zahl der in einem gegebenen Zeitpunkt aus ihrer ortsfesten Lage herausgeschleuderten, also der diffundierenden Gitterbausteine, wird um so höher sein, je höher die Temperatur des Kristalles ist. Bezeichnen wir mit k von allen vorhandenen Gitterbausteinen (Atomen) denjenigen, allenfalls in Prozenten ausgedrückten Anteil, der sich im Zustande der Diffusion befindet, so besteht zwischen k und der Temperatur ($= T$ in absoluter Zählung), für welche die Betrachtung erfolgt, die Beziehung

$$k = A \cdot e^{-\frac{q}{RT}} \qquad (1)$$

Hierin ist A eine von der Temperatur weitgehend unabhängige Konstante und q bedeutet die Arbeit (= „Ablösearbeit im Gitter"), welche erforderlich ist, um 1 Mol bzw. 1 g/Atom aus ortsfester Lage in den Zustand der Diffusion überzuführen.

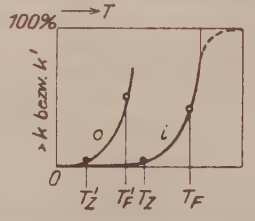


Fig. 27. Schematische Darstellung der Anzahl der im Kristall-Inneren (Kurve i) bzw. in der Oberfläche (Kurve o) diffundierenden Atome (Ordinate) in Abhängigkeit von der Temperatur (Abszisse).

In der schematischen Darstellung der Fig. 27 ist auf der Abszisse die absolute Temperatur T und auf der Ordinate der zugehörige k-Wert (bzw. k'-Wert) aufgetragen. Die Kurve i bezieht sich auf das eben betrachtete Ausmaß der Diffusion in dem Kristall-Inneren. Man sieht, daß diese Kurve bei niedrigen Temperaturen sehr langsam, bei höheren sehr rasch ansteigt. Auf dieser Kurve sind zwei Temperaturpunkte charakteristisch:

Der Temperaturpunkt T_F, in welchen die Kurve mündet und der den Schmelzpunkt, also den vollständigen Zusammenbruch des Kristallgitters bedeutet. Er wird erreicht, lange bevor $k = 100$ Proz. ist und besitzt definitionsgemäß den Wert $\alpha = 1$. Ob die Kurve i auch oberhalb T_F, namentlich in den Gebieten, in denen sich k dem Werte 100 nähert der Gleichung (1) weiter folgt, oder ob dort eine asymptotische Annäherung an den Grenzwert von k erfolgt, ist mangels einer Realisierbarkeit dieser Zustände hier ohne Interesse.

Der Temperaturpunkt T_Z stellt die Temperatur dar, bei welcher die Selbstdiffusion anfängt „merklich" zu werden, bei welcher also der steile Anstieg der Kurve einsetzt. Eine bestimmte Temperatur anzugeben, bei welcher die Diffusion beginnt, ist natürlich nicht möglich, es sei denn, daß man den absoluten Temperatur-Nullpunkt in dieser Weise kennzeichnet. Trotzdem hat sich für praktische Zwecke der Vorgang von Tammann bestens bewährt, demzufolge jeder kristallisierte Stoff durch eine Temperatur T_Z gekennzeichnet werden kann, bei welchem die Diffusion in einem merklichen Ausmaß einsetzt [vgl. vor allem die zusammenfassenden Berichte von Tammann (4) und (8) und die dort zitierte Literatur, insbesondere Tammann und Mansuri (2), über den der Temperatur T_Z zukommenden α-Wert vgl. auch unseren Abschnitt 25]. Gerade dadurch, daß die so definierte Temperatur von der Empfindlichkeit der angewendeten Untersuchungsmethode abhängt, ist ihre praktische Anwendung begünstigt. Man sieht heute in den Diffusionsvorgängen eine Voraussetzung für das Zustandekommen von Reaktionen zwischen festen Stoffen, und die Geschwindigkeit der hierbei auftretenden Diffusion ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Kausal eng verknüpft mit den temperaturbedingten Diffusionserscheinungen treten in dem Kristallgitter thermodynamisch reversible „Fehlordnungen" [Schottky, Ulich und Wagner (6), Wagner und Schottky (7) u. a. O.] sowie Abweichungen von der durch die Stöchiometrie geforderten Zusammensetzung [Hüttig (5, 29, S. 139)] auf.

Bei der Übertragung der vorangehenden Betrachtungsweise auf die in der Oberfläche liegenden Atome (Gitterbausteine) muß man der Tatsache Rechnung tragen, daß sich diese in einem anderen Zustand als diejenigen im Kristallinneren befinden. Gestützt auf experimentelle und theoretische Arbeiten von Lennard-Jones und Dent, Thiessen und Schoon, Orowan, Madelung, Riedmiller, U. Hofmann, Trendelenburg, Laschkarew u. a. ergibt sich, daß für Kristalle mit Ionenbindung eine Kontraktion (bei Natriumchloridkristallen z. B. um 5 Proz.), für Kristalle mit homöopolarer Bindung eine Aufweitung der obersten Netzebenen vorliegt [zusammenfassender Bericht von Schoon (18)]. Die Verschiedenheiten der Atomabstände in der Oberfläche und im Inneren des Kristalls haben meist keinen kontinuierlichen, sich über die oberflächennahen Ebenen erstreckenden Übergang. Sie äußern sich vielmehr in einer Zerklüftung der an der Oberfläche liegenden Kristallteile. Die in dem Schrifttum als „Mosaik"- oder „Block"- oder „Sekundär-Struktur" beschriebenen Zustände dürften unter diesem Gesichtspunkt einzureihen sein. Über diese Erscheinungen sind in den letzten Jahren eine große Anzahl von Mitteilungen gemacht worden, so von Zwicky (9), Blank (12) (zusammenfassender Bericht), Seemann (19) und vielen anderen. Es sind hierbei alle Ansichten vertreten, von einer vollständigen Leugnung der Existenz einer Mosaikstruktur bis zu dem anderen Extremfall, wie er durch die Annahme Balarew's (14, 13 u. a. O.) gegeben ist, demzufolge alle Kristalle vollständig aus Blöckchen etwa von der Größenordnung 10^{-4} cm aufgebaut sind, und die Materie in diesem Dispersitätsgrad ihre größte Stabilität besitzt (vgl. hierzu auch unseren Abschnitt 7). Auch über die Tiefe, bis zu welcher sich diese Anomalien in nachweisbarem Ausmaße in das Kristallinnere ausbreiten, sind die Angaben sehr verschieden; man kann aber annehmen, daß es sich hierbei nicht um weniger als 100 Schichtendicken zu handeln braucht. Sicher bleibt, daß es das Phänomen der Mosaikstruktur gibt. Die Ergebnisse von Hedvall, Hedin und Andersson (10), Hedvall (17), S. 136 über gewisse Maxima der Auflösungsgeschwindigkeiten in bestimmten Temperaturgebieten könnten sogar als Beweis für eine diskontinuierlich-thermodynamisch reversible Umwandlungsfähigkeit solcher Zustände gelten.

Unzweifelhaft wird man auch in der Oberfläche Vorgänge der Selbst-Diffusion annehmen müssen, deren Temperaturabhängigkeit sich durch eine Beziehung

$$k' = A' \cdot e^{-\frac{q'}{RT}} \qquad (2)$$

wiedergeben läßt. Es möge in diesem Fall k' von allen in der Oberfläche vorhandenen Gitterbausteinen (Atomen) denjenigen allenfalls wieder in Prozenten ausgedrückten Anteil bedeuten, der sich im Zustand der Diffusion in der Oberfläche befindet. A' stellt wieder eine von der Tempera-

tur weitgehend unabhängige Konstante dar und q' (= „Ablösearbeit in der Oberfläche") bedeutet in Analogie zu q die Arbeit, welche erforderlich ist, um 1 Mol bzw. 1 g/Atom aus der ortsfesten Oberflächenlage in den Zustand der Oberflächen-Diffusion überzuführen.

Für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächen-Selbst-Diffusion [Gleichung (2)] kann also auch keine andere Funktion zutreffen als für die Temperaturabhängigkeit der Gitter-Selbst-Diffusion [Gleichung (1)]. Indessen müssen die Konstanten A und A' bzw. q und q' untereinander verschieden sein. Insbesondere kann behauptet werden, daß q' kleiner sein muß als q, da doch die Ablösearbeit in der Oberfläche geringer als im Kristall-Inneren sein muß. Man sieht, daß die Differenz $(q - q')$ in einer nahen Beziehung zu der auf 1 g/Atom bezogenen Oberflächenbildungsarbeit stehen muß, so wie sie z. B. im Abschnitt 6, für Gold mit 30240 cal angegeben ist. Da die Werte von k (bzw. k') viel empfindlicher gegenüber Veränderungen des Wertes q (bzw. q') als gegenüber Veränderungen des Wertes A (bzw. A') sind, so wird bei einer auch nur größenordnungsmäßig angenäherten Gleichheit von A und A' bei ein und derselben Temperatur k' höher liegen müssen als k. Es wird also für k' eine Kurve zuständig sein müssen (in der Fig. 27 mit o bezeichnet), welche im Vergleich zu der für die k-Werte zuständigen Kurve (in der Fig. 27 mit i bezeichnet) in der Richtung gegen die niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Analog wie bei der Kurve i muß es auch bei der Kurve o zwei charakteristische Temperaturpunkte geben; es ist dies zunächst einmal

der Temperaturpunkt T_F', den wir als den „Oberflächenschmelzpunkt" bezeichnen wollen und der das zweidimensionale Analogon zu dem Gitterschmelzpunkt T_F ist. Es ist dies diejenige Temperatur, bei welcher die Oberflächen-Diffusion ein so hohes Ausmaß erreicht, daß die noch restlichen in gittermäßiger Ordnung ortsfest gebundenen Oberflächen-Atome in den Zustand der bewegten Unordnung umklappen. Angesichts des Umstandes, daß die dritte Dimension dieses Vorganges gegen das Kristall-Innere zu ein mit dem Abstand von der Oberfläche veränderliches Kraftfeld darstellt, muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß für den „Oberflächenschmelzpunkt" das formale Analogon nicht eine Modifikationsumwandlung erster Art (wie es beispielsweise das normale Gitterschmelzen ist), sondern eine solche zweiter oder höherer Art ist (über die Klassifizierung der Modifikationsumwandlungen siehe Frank und Wirtz (20), v. Laue (21), Wirtz (23)]. Die Untersuchungen über die Beugung von Elektronenstrahlen finden die Oberfläche mancher kristallisierter Stoffe gittermäßig geordnet, diejenige anderer, aber gleichfalls kristallisierter Stoffe hingegen ungeordnet („amorph", „glasig", „Beilby-Schicht"). Es wäre naheliegend anzunehmen, daß die ersteren Stoffe in einem Zustand unterhalb T_F', die letzteren oberhalb desselben erfaßt wurden, wobei allenfalls auch mit der Möglichkeit einer Erfassung in einem metastabilen Zustand gerechnet werden muß; in einem solchen Zustand scheinen sich beispielsweise die Oberflächen polierter Metallgegenstände zu befinden. Unsere naturgemäß unzulänglichen Nachforschungen konnten auf dem Gebiete der eigentlichen gitterphysikalischen Untersuchungen keinerlei Angaben über einen „Oberflächenschmelzpunkt" finden. Vielleicht ist aber ein Anschluß an jene Beobachtungen möglich, wo adsorbierte Fremdmoleküle auf der Oberfläche des Adsorbens eine regellose Bewegung ausführen [Traube 1891, Langmuir 1918, Volmer 1925, Schoon 1938 und die zusammenfassende Darstellung von Seitz und Johnson (16)].

Der Temperaturpunkt T_Z' stellt für die Oberflächenvorgänge das Analogon zu dem sich auf das dreidimensionale Gitter beziehenden Temperaturpunkt T_Z dar. Es ist dies diejenige Temperatur, bei welcher die Oberflächen-Diffusion in einem „merklichen" Ausmaße einsetzt. Dies T_Z' ist eine wichtige charakteristische Größe, welche das praktische Verhalten der Oberfläche fester Körper für sich oder innerhalb eines Systems kennzeichnet. Als Orientierungsregel wurde etwa für den Bereich der Metalloxyde die Relation $T_Z' = 0{,}59\, T_Z$ aufgestellt [Hüttig, Meyer, Kittel und Cassirer (30), S. 251; Hüttig und Mitarbeiter (22), S. 298, Hüttig und Markus (26), S. 281 u. a. O.].

Der mit der Untersuchung von Frittungsvorgängen und allgemein mit den Reaktionen fester Stoffe betraute Beobachter wird bei seinen Deutungen ohne die Annahme irgendwelcher grundlegender bei der Temperatur T_Z' auftretender Oberflächenveränderungen nicht auskommen können. Da aber die Selbst-Diffusion in der Oberfläche seitens der physikalischen Kristallgittertheorie unseres Wissens bis jetzt kaum behandelt wurde, fehlt sozusagen die zuständige Legalisierung für alle von uns darüber gemachten Aussagen und aufgestellten modellmäßigen Vorstellungen. Die Fragen, welche wir hier an die theoretische Physik zu stellen haben, sind etwa die folgenden:

1. Worin unterscheidet sich die Selbst-Diffusion in der Oberfläche von derjenigen innerhalb des Kristallgitters?

2. Um welchen Betrag unterscheidet sich die Ablösearbeit in der Oberfläche ($= q'$) von der Ablösearbeit in dem Gitter ($= q$) bzw. ist die Differenz ($q' - q$) vielleicht aus der Oberflächenbildungsarbeit (Oberflächenspannung) berechenbar?

3. In welcher Beziehung stehen die Faktoren A und A' zueinander?

4. Ist der dem Gitterschmelzpunkt ($= T_F$) analog gebildete Begriff des Oberflächenschmelzpunktes ($= T_F'$) gittertheoretisch zulässig?

5. Die in der Oberfläche liegenden „aktivierten" Moleküle werden eine Ablösearbeit ($= q''$) haben, welche noch kleiner ist als q'; steht die Differenz ($q'' - q'$) in einer einfachen Beziehung zu dem Unterschied, mit welchem die aktivierten und nicht aktivierten Moleküle als Katalysatoren die Aktivierungswärme des Substrates herabsetzen? [vgl. Rienäcker (27, 28)].

Schrifttum zu Abschnitt 29.

1. 22. I. 788 G. Tammann, Aggregatzustände (Leipzig 1921).
2. 23. II. 707 G. Tammann und Q. A. Mansuri, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 119 (1923).
3. 24. II. 2225 G. F. Hüttig, 6. Mittlg., Fortschr. Chem. Phys. phys. Chem. **18**, 1 (1924).
4. 26. II. 1361 G. Tammann, Z. angew. Chem. **39**, 869 (1926).
5. 27. II. 1925 G. F. Hüttig, Hochschulwissen. **4**, 261, 317, 365 (1927).
6. 29. I. 3077 W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner, Thermodynamik (Berlin 1929).
7. 31. I. 1565 C. Wagner und W. Schottky, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 163 (1930).
8. 31. II. 527 G. Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1930**, 227.
9. 33. I. 12 F. Zwicky, Physic. Rev. [2] **41**, 400 (1932).
10. 33. II. 494 J. A. Hedvall, R. Hedin und E. Andersson, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 84 (1933).
11. 33. II. 981 G. v. Hevesy, Naturwiss. **21**, 357, (1933).
12. 33. II. 2235 F. Blank, Physik. Z. **34**, 353 (1933).
13. 34. I. 2547 D. Balarew, Kolloid-Z. **66**, 51 (1934).
14. 34. II. 3589 D. Balarew und N. Karabaschew, Kolloid-Z. **68**, 261 (1934).
15. 37. II. 1508 W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Dresden und Leipzig 1937).
16. 38. I. 268 F. Seitz und R. P. Johnson, J. appl. Physics **8**, 186, 246 (1937).
17. 38. II. 254 J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).
18. 38. II. 3371 Th. Schoon, Z. Elektrochem. **44**, 498 (1938).
19. 38. II. 3656 H. Seemann, Erg. techn. Röntgenkunde **6**, 186 (1938).
20. 39. I. 318 F. C. Frank und K. Wirtz, Naturwiss. **26**, 687, 697 (1938).
21. 39. I. 3114 M. v. Laue, Naturwiss. **26**, 757 (1938).
22. 39. I. 4562 G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).
23. 39. II. 229 K. Wirtz, Naturwiss. **27**, 127 (1939).
24. 40. I. 1317 W. Seith, Diffusion in Metallen (Berlin 1939).
25. 40. I. 2429 C. Wagner, Tekn. Samfund. Handl. **1939**, 193.
26. 40. II. 2426 G. F. Hüttig und G. Markus, Kolloid-Z. **88**, 274 (1939).
27. 41. I. 4 G. Rienäcker und R. Burmann, Z. Metallkunde **32**, 242 (1940).
28. 41. I. 999 G. Rienäcker, Z. Elektrochem. **46**, 369 (1940).
29. 41. I. 2905 G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **94**, 137 (1941).
30. 36. I. 708 G. F. Hüttig, K. Meyer, H. Kittel und S. Cassirer, 92. Mittlg., Z. anorg. allg. Chem. **224**, 225 (1936).

30. Die Vorgänge, welche zu der Vereinigung zweier in Berührung stehender Kristalle zu einem Einkristall führen.

Die modellmäßigen Deutungen des Frittungsablaufes, wie sie unter recht weitgehender Berücksichtigung aller Möglichkeiten im Abschnitt 27 umrissen wurden, unterstellen dem Geschehen eine Anzahl untereinander grundsätzlich verschiedener Elementarvorgänge. Diese verschiedenen Elementarvorgänge und deren kinetische Merkmale sollen im nachfolgenden des Näheren bezeichnet werden.

1.) Die Elementarvorgänge, deren Ursache die zwischen zwei sich berührenden Kristallflächen wirksamen Adhäsionskräfte sind (Sauerwald, Tammann):

Wenn zwei Kristallflächen in Berührungsnähe gebracht werden, so werden zwischen diesen die als Adhäsion bekannten Anziehungskräfte wirksam. Diese Erscheinung tritt auch schon bei tiefen Temperaturen und immer mit sofortiger Wirksamkeit auf. Es können somit zumindest für den Beginn dieses Geschehens keinerlei aperiodische Verschiebungen oder Transporte der Atome als wesensbedingt angenommen werden. Das von den Anziehungskräften angestrebte Reaktionsziel ist bei allen Temperaturen die Vereinigung der beiden Kristalle zu einem Einkristall. Da dieses Reaktionsziel auch dem thermodynamisch bedingten Gleichgewicht entspricht, wird es auch früher oder später erreicht. Bei tieferen Temperaturen darf zwar angenommen werden, daß die Affinität dieses Vorganges relativ groß ist (vgl. Abschnitt 7), dafür ist die Geschwindigkeit der Einstellung aber so gering, daß es praktisch meist nicht über die als Adhäsion bekannten Erscheinungen hinauskommt. Bei höheren Temperaturen

steigt trotz geringerer Affinität des Vorganges seine Geschwindigkeit so sehr an, daß der Gesamtverlauf bis zu dem Reaktionsziel (z. B. die Kornvergrößerung) in das Bereich des Benachbarten gerückt wird. Für die Kinetik dieses Vorganges gibt Sauerwald [(12), S. 269] die folgende qualitative Beschreibung:

Wir betrachten zunächst einen einzelnen Kristall. Von den Oberflächen dieses Kristalls reichen Kraftfelder in den benachbarten Raum hinein. Die Entfernung, auf welche diese Kräfte wirksam sind, wird als der „Wirkungsbereich" der betreffenden Oberfläche bezeichnet. Je höher die Temperatur ist, desto größer sind die Amplituden der innerhalb des Kristallgitters schwingenden Atome und desto größer ist damit auch der Wirkungsbereich der Kristalloberflächen. Es wird ferner die Annahme gemacht, daß die Größe der Amplituden entsprechend der Symmetrie des Gitters nach verschiedenen Richtungen verschieden groß ist, so daß kristallographisch verschieden gekennzeichneten Oberflächen ein verschieden großer Wirkungsbereich zukommt.

Wir betrachten jetzt den Fall, daß sich zwei Kristalle nahe gegenüberstehen. Von beiden Kristallgittern reichen die Kraftfelder in den zwischen ihnen liegenden Raum hinein. Bei hinreichender Annäherung der beiden Kristalle werden sich die beiden Wirkungsbereiche überdecken, und die Atome mit der größeren Amplitude werden in den Bereich des fremden Gitters einbezogen werden. Der Mechanismus dieses Vorganges ist in dem Teile a) der Fig. 28 schematisch dargestellt: Die beiden gleich groß gezeichneten Kristalle A und B mögen sich in dem Abstand z gegenüberstehen, so daß sie durch den in der Figur durch schräge Schraffen angedeuteten Zwischenraum getrennt sind. Bei dem linken Kristall A möge die durch maximale Schwingungs-Amplituden definierte Hauptachse (in der Figur durch Pfeile dargestellt) von oben nach unten gestellt sein, wohingegen die Hauptachse des rechten Kristalls senkrecht dazu in der Zeichnung von links nach rechts gelagert sein möge. Die Atome der in Berührungsnähe stehenden Oberfläche des Kristalls B werden also in der Richtung zu dem Nachbarkristall viel größere Schwingungsamplituden aufweisen, als es für die gegenüberliegende Oberfläche des Kristalls A zutrifft. Infolgedessen werden die ganz besonders weit aus ihrer Ruhelage herausschwingenden Atome des Kristalls B in das Kraftfeld des Kristalls A vorstoßen, daselbst eingefangen und zum Aufwachsen des Kristalls A verwendet werden. Es wird von dem Kristall B eine Atomlage (in der Figur punktiert angedeutet) nach der anderen zu dem Kristall A herübergezogen werden, wobei der Zwischenraum z sich dauernd von links nach rechts verschiebt (= „Verschiebung der Korngrenze") bis schließlich von dem Kristall B nichts übrig geblieben ist und ein einziger Kristall vorliegt, so wie er in bezug auf Größe, Form und Lage in dem Feld a) der Fig. 28 durch die stark voll ausgezogene Linie versinnbildlicht ist.

In dem Felde a) der Fig. 28 ist eine gegenseitige Lage der beiden Hauptachsen gewählt worden, welche zu einer maximalen Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung führen muß. Je mehr die gegenseitige Lage der Hauptachsen von dieser Senkrechtstellung abweicht, eine desto geringere Geschwindigkeit wird für die Korngrenzenverschiebung resultieren müssen, bis schließlich bei einer Parallelstellung (= Grenzfall der Zwillingsstellung) diese Geschwindigkeit Null wird, d. h. bis eine Vereinigung der parallel gelagerten Kristalle überhaupt nicht erfolgt. Wenn hierbei die Hauptachse des einen Kristalls in der Fortsetzung der Hauptachse des anderen Kristalls liegt, so kann eine allmähliche Verwischung der Korngrenze eintreten.

Bei dem Vereinigungsvorgang spielen die beiden Kristalle auch wenn sie an sich völlig identisch sind dank der Verschiedenheit ihrer Lage zueinander völlig verschiedene Rollen — eine aktive (Kristall A) und eine passive (Kristall B) Rolle; dies ist ein Prinzip, wie es ähnlich bei Reaktionen zwischen festen Körpern immer wiederkehrt [vgl. z. B. Hüttig und Theimer (10), S. 62f.]. Jeder Kristall der mit seiner Oberfläche auf die Oberfläche eines anderen Kristalls so aufstößt, daß er den letzteren sozusagen stärker von vorne packt, als er selbst bei dem Zusammenstoß gepackt wird, wird den anderen Kristall annektieren und sich einverleiben. Dies kann sich so oft wiederholen, bis er schließlich an einen Kristall mit günstiger orientierten Angriffswaffen heranwächst und von diesem verzehrt wird. Es ist klar, daß bei diesem innerhalb eines Konglomerates von Kriställchen sich abspielenden Geschehen schließlich als kinetischer Endpunkt eine verhältnismäßig geringe Zahl großer, untereinander parallel gestellter Kristalle resultieren muß. In der Tat werden als Endergebnis derartige Parallelstellungen häufig bei Nickel und Kupfer, aber auch bei den in Abwesenheit aller Fremdstoffe aus Tonerde hergestellten Frittungskörpern (Ryschkewitsch, vgl. Abschnitt 17) gefunden.

Dieser Sauerwald'sche Vorstellungskreis würde zunächst noch einer Präzisierung für das

reguläre Kristallsystem bedürfen. Es mögen die folgenden Merkmale unterstrichen werden: Nicht die relative Größe der Kristalle ist für das Geschehen bestimmend, sondern nur ihre gegenseitige Lage. Es ist nicht so, daß der größere Kristall den kleineren aufzehren muß, so wie es der auf klassischen Vorstellungen über die Oberflächenspannung gegründeten Anschauungen entsprechen würde. Verunreinigungen werden wohl im allgemeinen eine Herabsetzung in der Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung herbeiführen, werden aber im Vergleich zu den durch Erstarren entstandenen Gefügen weniger in das Gewicht fallen, da eine bevorzugte Anhäufung an den Oberflächen weniger wahrscheinlich ist. Es ist ferner ein Merkmal dieses Bildes, daß es nur mit Atomen rechnet, welche um ortsfeste Lagen schwingen. Der Sprung aber, den jedes Atom aus der Oberfläche des verschwindenden zu der Oberfläche des anwachsenden Kristalles vollführen muß, setzt zumindest eine solche Temperatur voraus, bei welcher die Vorgänge der Selbst-Diffusion bereits recht merklich sind; es ist dann anzunehmen, daß auch diese sich irgendwie an dem Geschehen mit beteiligen können. (Vgl. die folgenden Absätze 2. und 3.)

Ganz abgesehen von dieser Superponierungsmöglichkeit bleibt das an die physikalische Gittertheorie gerichtete Anliegen nach Stellungnahme zu diesem Vorstellungskreis bestehen. An der Aufstellung irgendwelcher exakter Relationen zwischen dem Elementarvorgang der Sammelkristallisation und den in verschiedenen Kristallrichtungen verschieden großen und temperaturabhängigen Amplituden fehlt es noch — insoweit uns die Literatur darüber bekannt ist.

2.) Die Elementarvorgänge, deren Ursache die Selbst-Diffusion in den Oberflächen der Kristalle ist:

Die Vorgänge der Oberflächen-Selbstdiffusion sind für den einzelnen isolierten Kristall bereits in dem Abschnitt 29 behandelt worden. Fraglos kann diese Art des Atom-Transportes in Temperaturgebieten, wo sie bereits merklich wird, an der Vereinigung zweier Kristalle entscheidenden Anteil nehmen. Dieser Vorgänge als Ursache eines Zusammenbackens der innerhalb eines Pulvers vorhandenen Kristalle ist bereits im Abschnitt 27 unter Periode 2 gedacht worden.

Der Mechanismus der durch die Oberflächen-Selbstdiffusion veranlaßten Vereinigung zweier Kristalle ist schematisch in dem Teil b) der Fig. 28 dargestellt. Es sind hier wieder zwei gleich große Kristalle A und B (dünn voll gezeichnet) einander

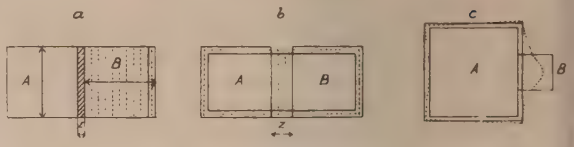


Fig. 28. Schematische Darstellung der Vereinigung zweier Kristalle infolge der Wirkung a) von Adhäsionskräften, b) der Oberflächen-Selbstdiffusion, c) der Gitter-Selbstdiffusion.

in dem (diesmal etwas größer gezeichneten) Abstand z gegenübergestellt. Die sich gegenüberliegenden Flächen werden im Vergleich zu den übrigen in keinem fremden Kraftfeld stehenden Flächen grundsätzlich ähnliche energetische Merkmale haben wie die im Innern einer Kapillaren liegende Oberfläche oder wie thermodynamisch irreversible Gitterbaufehler. Die Fähigkeit, daselbst über die Oberfläche hindiffundierende Atome ortsfest einzufangen, wird daher hier größer sein als auf den übrigen Oberflächen. Infolgedessen muß mit der Zeit eine Zunahme (Anhäufung) von Atomen auf diesen Oberflächen auf Kosten der übrigen Oberflächen erfolgen. Die Kristalle werden an den einander zugekehrten Seiten einander entgegenwachsen. Die punktiert gezeichneten Linien stellen eine solche Zwischenstellung dar. Schließlich erfolgt Berührung und Vereinigung zu einem einzigen Kristall, wie er in dem Feld b der Fig. 28 durch die stark voll ausgezogene Umrahmung angedeutet ist.

Im Gegensatz zu dem vorhin besprochenen, auf Adhäsionswirkungen beruhenden Mechanismus fallen hier beiden Kristallen die gleichen einander symmetrisch zugeordneten Rollen zu. Die Leistungsfähigkeit der Oberflächendiffusion als Transportmittel für die Atome ist im Hinblick darauf, daß ihr nur zwei Dimensionen zur Verfügung stehen, verhältnismäßig gering. Dies zeigt auch wieder deutlich der Vergleich mit der auf Adhäsionskräften beruhenden Vereinigung. Bei diesen muß jedes Atom des Kristalls B auf einer Strecke von der Länge z transportiert werden (vgl. Feld a). Hingegen bei der auf Oberflächendiffusion beruhenden Vereinigung werden nur soviel Atome in neue Lagen befördert, als zur Ausfüllung der zwischen beiden Kristallen liegenden Kluft von der Breite z erforderlich ist. Die hierzu benötigten Atome werden von den übrigen Oberflächen der beiden Kristalle abgetragen, wodurch natürlich hier diese Oberflächen in dem entsprechenden Ausmaße gegen das Kristall-Innere zurücktreten. Alle übrigen im Inneren befindlichen Atome — und das ist wohl die Mehrzahl, da das Volumen der auszufüllenden Kluft nur ver-

hältnismäßig klein angenommen werden kann — bleiben von dem Vereinigungsvorgang unberührt. Daher ist auch nicht anzunehmen, daß, wenn einmal der als Endpunkt des Vorganges gezeichnete Zustand erreicht ist, auf Grund des gleichen Prinzips noch weitere wesentliche Veränderungen eintreten können.

Es ist ferner hier wenigstens in erster Näherung nicht notwendig, irgendeine bestimmte Annahme über die gegenseitige Orientierung der Kristallachsen vorzunehmen. Diese Frage kann erst dann in Erscheinung treten, wenn die Kristalle bereits im Zustande des Verwachsens sind, und es sich zeigt, daß das neu entstehende gemeinsame Gebilde etwa infolge eines ungünstigen Winkels, den die Achsen der beiden ursprünglichen Kristalle miteinander einschließen, zu einem Einkristall nicht taugt. Das kann innere Verspannungen bedingen, welche aber nicht mehr durch die Oberflächen-Diffusion, sondern eher auf dem Wege über die Bildung neuer Kristallkeime und der damit verbundenen Rekristallisation beseitigt werden können.

3.) Die Elementarvorgänge, deren Ursache die Selbst-Diffusion in dem Kristallgitter ist:

Auch dieser Vorgang ist in bezug auf den einzelnen Kristall bereits in dem Abschn. 29 behandelt worden. Die Selbstdiffusion innerhalb des Kristallgitters unterscheidet sich von der Selbstdiffusion in der Oberfläche nur dadurch, daß die Fortbewegung der Atome nicht nur in der Kristalloberfläche, sondern durch den ganzen Querschnitt des Kristalls hindurchgeht. Ansonsten kann auch hier für die Vereinigung zweier benachbarter Kristalle der in dem Felde b) der Fig. 28 skizzierte Mechanismus als zuständig betrachtet werden. Die Gitterdiffusion wird im Vergleich zu der Oberflächendiffusion erst in höheren Temperaturlagen merklich, kann dann aber dort mit steigender Temperatur so rasch ansteigen, daß ihr Anteil an dem Atom-Transport den durch die Oberflächendiffusion bedingten Anteil größenordnungsmäßig überwiegt. Es ist daher auch keineswegs die Annahme notwendig, daß eine Kristallvereinigung, welche im wesentlichen durch Gitter-Diffusion bewerkstelligt wird, bei dem Zustand beendet wird, der für die Oberflächendiffusion praktisch das Ende bedeutet. Das entsprechend der Zeichnung des Feldes b) in der Fig. 28 als Produkt der Vereinigung gezeichnete Gebilde kann von dem stabilen Zustand eines Einkristalls noch recht weit entfernt sein. Ganz abgesehen von den bereits vorhin genannten gegenseitigen Lagen der Ausgangskristalle, die von einem kristallographisch einheitlichen Einkristall nicht übernommen werden können und wohl nur auf dem Wege einer Rekristallisation beseitigbar sind, kann auch bei einer kristallographisch völlig übereinstimmenden Lagerung der beiden Ausgangskristalle eine Form entstehen, welche für den Einkristall nicht den endgültigen Zustand bedeuten kann. Ein hier besonders interessierender Fall ist in dem Felde c der Fig. 28 dargestellt. Ein großer Kristall A und ein kleiner Kristall B (beide voll dünn gezeichnet) mögen nach einem der vorhin behandelten Prinzipien in kristallographisch durchaus übereinstimmender Lage zu einem Einkristall verwachsen sein, etwa so, wie es die Zeichnung wiedergibt. Bei dem so entstandenen Gebilde müssen in dem Teil, der früher der kleine Kristall B war, größere Oberflächenspannungen herrschen als in dem restlichen großen Teil. Auf dem Wege über die Gitter-Diffusion (und zu einem kleineren Teil wohl auch der Oberflächen-Diffusion) wird ein Ausgleich stattfinden, der über Gebilde, wie sie etwa durch die punktierte Linie wiedergegeben werden, zu dem endgültigen Zustand, sowie er etwa durch die stark voll ausgezogene Umrahmung symbolisiert ist, führt. Nach diesem Mechanismus ist also die klassische Forderung nach dem Aufzehren der kleinen Kristalle durch die großen realisierbar.

Sowohl die auf dem Wege über die Oberflächen- als auch über die Gitterdiffusion stattfindenden Vereinigungen zweier Kristalle zu einem Einkristall haben bis jetzt vom Standpunkt der Gitterphysik nicht angenähert diejenige gründliche theoretische Behandlung erfahren, wie sie den anderen Wachstumsvorgängen an Kristallen zuteil wurde.

4.) Rekristallisationsvorgänge.

Es wurde vorhin darauf hingewiesen, daß die durch Vereinigung zweier Kristalle entstehenden Gebilde durch starke innere Verspannungen gekennzeichnet sein können. Dies kann vor allem für die auf dem Wege über die Oberflächendiffusion entstandenen Verwachsungen zutreffen. Solche Zwangszustände, welche ähnlich den durch Kaltbearbeitung entstandenen zu bewerten sind, werden in der Regel durch Rekristallisationsvorgänge beseitigt. Auch für die Frittungsvorgänge werden gelegentlich solche Rekristallisationen beschrieben oder jedenfalls als möglich angenommen; jedoch scheint dies nicht die Regel zu sein. Da überdies über die Rekristallisationserscheinungen ein ungewöhnlich großes Schrifttum besteht [vgl. die zusammenfassende Darstellung

von Burgers (11)], so erübrigt sich eine Behandlung an dieser Stelle.

Schließlich sei noch auf einige Arbeiten hingewiesen, welche die voranstehend behandelten Fragen berühren: van Liempt (1) berechnet die Auflockerungswärme von Metallen aus Rekristallisationsdaten. Gwathmey und Benton (8) zeigen in Übereinstimmung mit Tammann, daß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit an kristallographisch verschieden gekennzeichneten Kristallflächen des Kupfers verschieden groß ist. Herzrücken und Golubenko (5) stellen in feinteiligen Pulvern eine größere Diffusionsfähigkeit als in grobteiligen fest. Huntington und Seitz (4) untersuchen die Diffusion an den Korngrenzen. Klassen-Nekljudowa und Kontorowa (6) finden, daß die zwischen den Kristalliten liegende Schicht sich durch einen geringeren Ordnungsgrad und damit durch einen geringeren Widerstand gegenüber Diffusionsvorgängen auszeichnet. Henry und Claussen (7) behandeln die Frage, wie Kristalle aus anderen Kristallen wachsen. Avrami (9) stellt theoretische Überlegungen über Kornausbildung, Phasenänderung und Mikrostruktur an. H. G. Müller (2) gibt für die Geschwindigkeit des Kornwachstums in einem verformten Steinsalzkristall eine zweigliedrige van t'Hoff'sche Formel

$$\nu = A_1 \cdot e^{-B_1/T} + A_2 \cdot e^{-B_2/T}$$

an. Schließlich sei auf das Standard-Werk über die Kinetik der Phasenbildung von Volmer (3) hingewiesen.

Schrifttum zu Abschnitt 30.

1. 35. II. 3887 J. A. M. v. Liempt, Z. Physik **96**, 534 (1935).
2. 36. I. 2291 H. G. Müller, Z. Physik **96**, 279 (1935).
3. 39. II. 7 M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939).
4. 40. II. 2128 H. B. Huntington und F. Seitz, Physic. Rev. (2) **57**, 559.
5. 41. I. 746 S. Herzrücken und S. Golubenko, J. techn. Physics **8**, 1219.
6. 41. I. 868 M. W. Klassen-Nekljudowa und T. A. Kontorowa, J. techn. Physics **10**, 1041 (1940).
7. 41. I. 1350 O. H. Henry und G. E. Claussen, Weld J. **19**, 285 (1940).
8. 41. I. 1395 A. T. Gwathmey und A. F. Benton, Trans. electrochem. Soc. **77**, 211 (1940).
9. 41. II. 9 M. Avrami, Bull. amer. physic. Soc. **16**, Nr. 1, 11 (1941).
10. 41. II. 154 G. F. Hüttig und H. Theimer, 120. Mittlg., Z. anorg. allg. Chem. **246**, 51 (1941).
11. 41. II. 1123 W. G. Burgers, Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung (Leipzig 1941).
12. 22. III. 861 F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 277 (1922).

31. Die Deutung unserer Versuchsergebnisse über den Frittungsverlauf.

Wenn man den in dem Abschnitt 27 umrissenen bisherigen Theorien auch unser eigenes, in den Abschnitten 8 bis 24 niedergelegtes experimentelles Material mit unterstellt, so ergibt sich etwa das nachfolgend beschriebene Bild. Bei diesen Ausführungen stützen wir uns im wesentlichen auf die in der Fig. 26 gegebene zusammenfassende Darstellung der Beobachtungen und auf die in den Abschnitten 27 bis 30 gebildeten Begriffe.

Betrachten wir zunächst einmal die Ergebnisse derjenigen Untersuchungsmethoden, welche bestimmt nur auf Größe und Beschaffenheit der Oberfläche ansprechen; es sind also vor allem die das Adsorptionsvermögen und die die katalytischen Wirksamkeiten betreffenden Beobachtungen. Wir stellen zunächst fest, daß das Hauptgeschehen in der Oberfläche aus der zeitlichen Aufeinanderfolge zweier untereinander weitgehend kongruenter Ereignis-Komplexe besteht. Hiervon spielt sich der erste, also der bei tieferen Temperaturen ablaufende etwa in den Grenzen $\alpha = 0{,}22$ bis $\alpha = 0{,}40$ ab; wir wollen ihn als die „Erste Oberflächen-Revolution" bezeichnen. Der zweite, also bei höheren Temperaturen ablaufende Ereignis-Komplex tritt bereits bei etwa $\alpha = 0{,}37$ in Erscheinung und läßt sich bis etwa $\alpha = 0{,}48$ verfolgen; wir wollen ihn als die „Zweite Oberflächen-Revolution" bezeichnen.

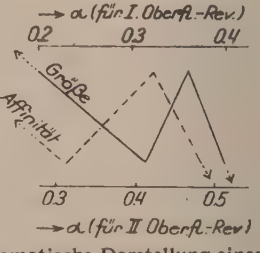


Fig. 29. Schematische Darstellung einer Oberflächen-Revolution.

In der Fig. 29 sind die Veränderungen zweier charakteristischer Oberflächeneigenschaften im Verlaufe einer Oberflächen-Revolution schematisch dargestellt. Die voll ausgezogene Kurve der Fig. 29 bezieht sich entsprechend der Kurve *E* der Fig. 26 auf das Volumen von Kapillaren,

deren Durchmesser innerhalb eines bestimmten Intervalls liegt. Eine Vergrößerung oder Verkleinerung dieses Volumens muß also auch mit einer hierzu proportionalen Vergrößerung bzw. Verkleinerung der diesen Kapillaren zukommenden Oberflächen verbunden sein. Tatsächlich zeigt auch diese Kurve *E* mit der in der gleichen Fig. 26 dargestellten Kurve *D*, welch letztere die aus Adsorptionsdaten errechnete Oberflächengröße wiedergibt, einen weitgehend übereinstimmenden Verlauf. Diese Übereinstimmung ist eine um so gewichtigere Stütze für die Brauchbarkeit des unseren Rechenwerten zugeschriebenen naturwissenschaftlichen Sinnes, als die Kurve *D* auf Grund der Langmuir'schen Adsorptionstheorie, die Kurve *E* hingegen auf Grund anderer Beobachtungsdaten mit Hilfe der Theorie über Kapillar-Kondensation ermittelt wurde. Die gestrichelt gezeichnete Kurve der Fig. 29 bezieht sich entsprechend der Kurve *C* der Fig. 26 auf die Qualität (Güte) der an Adsorptionsvorgängen beteiligten Oberflächenstellen. Das für die Fig. 29 gewählte Koordinatensystem ist das gleiche wie bei der Fig. 26; es ist jedoch diesmal (Fig. 29) lediglich Wert darauf gelegt, den Richtungssinn (steigend oder fallend), in welchem sich eine Eigenschaft in Abhängigkeit von α ändert, zum Ausdruck zu bringen. Auf dem oberen Rand sind die α-Werte eingetragen und die Kurven dementsprechend für das Bereich der ersten Oberflächen-Revolution gezeichnet. Ungefähr das gleiche Bild ergibt sich aber auch für die zweite Oberflächen-Revolution, wenn man den auf dem unteren Figurenrand aufgetragenen α-Maßstab etwa in dem Intervall $\alpha = 0{,}37$ bis $\alpha = 0{,}48$ benützt.

So wie jedem einfachen Alterungsvorgang würde es auch einem unkomplizierten Frittungsvorgang entsprechen, daß die Größe der gesamten Pulveroberfläche allmählich gegen den dem Einkristall zukommenden Grenzwert abnimmt, und daß der dahin führende Weg um so weiter beschritten wird, je höher die Temperatur der Vorerhitzung ($= t_1$) war. Bei einer solchen einfachen Sachlage müßte die Kurve *D* und auch *E* (beide in der Fig. 26) einen nach einfachen Gesetzen kontinuierlich abfallenden Verlauf haben. Aber auch in bezug auf die die Qualität der Oberfläche als Adsorbens wiedergebende Kurve *C* (Fig. 26) muß das gleiche gelten. Eine Steigerung der Adsorptions-Qualität einer Oberfläche ist gleichbedeutend mit einer durchschnittlichen Steigerung ihrer Affinität zum dem Sorptiv, was nur durch eine entsprechende Erhöhung ihres eigenen Gehaltes an freier Energie bewerkstelligt werden kann (vgl. Abschnitte 5, 7). So sehen wir dann auch in der Tat, daß die Kurven *D*, *E* und *C* unterhalb $\alpha = 0{,}23$ und dann wieder oberhalb $\alpha = 0{,}53$ mit steigender Temperatur friedlich und gleichmäßig abfallen.

Aber das, was sich auf der Oberfläche in dem Intervall etwa $\alpha = 0{,}23$ bis $0{,}53$ ereignet, entspricht allem anderen eher als einem reibungslosen Ablauf. Es treten hier zeitweilig rückläufige Bewegungen ein, in dem sich die Oberfläche gelegentlich auch wieder vergrößert und ihre chemischen Affinitätskräfte zunehmen. Vereinigen wir diese Arten der Steigerung zu dem Begriff Aktivität, so können wir auch sagen: Im Verlaufe des Frittungsvorganges, der notwendigerweise in der Gesamtbilanz ein Desaktivierungsvorgang sein muß, treten auch ausgeprägte Aktivierungsperioden auf. Die allgemeine Kausalität dieser Erscheinungsart läßt sich so beschreiben, daß der Vorgang zunächst selbstverständlich den mit der Überwindung der geringsten Hemmungen verbundenen Weg geht. Aber auch auf diesem bequemsten Weg kann man in seinem weiteren Verlauf auf kaum zu überwindende Hindernisse stoßen, die sich auf einem ursprünglich weniger bequemen Weg vielleicht nicht ergeben hätten. Wenn also das System das ihm von der Thermodynamik vorgeschriebene Reaktionsziel dennoch erreichen soll, muß es seinen bisherigen Weg verlassen (deshalb der von uns gewählte Ausdruck „Revolution"), sich allenfalls ein Stück von dem Reaktionsziel wieder entfernen (Aktivierung), um dann auf dem so gefundenen neuen Weg wieder dem Reaktionsziel zuzustreben. Die für die Aktivierung aufzubringende Energie trägt gewisse Merkmale der aus der Gaskinetik bekannten „Aktivierungswärme", durch welchen Vergleich auch Zweifel über die Vereinbarkeit einer solchen Darstellung mit dem II. Hauptsatz der Thermodynamik wohl beseitigt sind [vgl. Hüttig, Zinker und Kittel (1), S. 306—307)].

Während die Veränderungen in der Größe der Oberfläche einerseits und in der Stärke ihrer chemischen Affinitätskräfte andererseits in denjenigen Gebieten symbat verlaufen, durch welche ein störungsfreier Weg der Evolution führt, gilt geradezu das Gegenteil für die Revolutions-Perioden. Der Fig. 29 entnimmt man, daß oberhalb $\alpha = 0{,}23$ einem Ansteigen der Affinitäts-Kräfte ein gleichzeitiges weiteres Absinken der Oberflächengröße entspricht, das von $\alpha = 0{,}32$ an beide Eigenschaften ihren Richtungssinn ändern, so daß sie wieder entgegengesetzt verlaufen, daß sich dann dieses ganze Spiel ähnlich in der zweiten Oberflächen-Revolution — und dann noch ein

drittes Mal zwischen $\alpha = 0{,}48$ und 0,53 wiederholt. Dieselben Erscheinungen ergeben sich auch wieder bei Modifikationsumwandlungen (vgl. Abschnitt 33) Die Aktivierung der Affinitätskräfte ist meist schon zum größeren Teil vollzogen, wenn die in einer Vergrößerung der Oberfläche bestehende Aktivierung einsetzt. Wenn die chemischen Affinitäten einer Oberfläche sich zu höheren Beträgen aktivieren, so wird auch schon gleichzeitig durch Verkleinerung der Oberfläche eine teilweise Kompensation bewirkt, und die von beiden Faktoren abhängige Adsorptions-Isobare (Kurve *B* der Fig. 26) gelangt an solchen Stellen nur zu einem sehr niedrigen oder gar nur „verdeckten" Maximum. Umgekehrt besteht auch wieder die Tendenz, Steigerungen in der Oberflächengröße durch ein Sinken der Affinitätsqualitäten zu kompensieren. Ganz gleichartige und sicher auch den gleichartigen Vorgang betreffende Beobachtungen liegen auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse vor, insbesondere auch bei den, namentlich von Rienäcker gepflegten Untersuchungen der Oberflächen fester Körper auf Grund ihrer katalytischen Wirksamkeit. Auch hier zeigt es sich, daß diejenigen Mittel, welche die chemischen Affinitätskräfte der Oberfläche erhöhen (gemessen durch die Verringerung der Aktivierungswärme der katalysierten Reaktion), gleichzeitig eine Verringerung der Anzahl katalysierter Stellen (gemessen durch die Integrationskonstante der Arrhenius'schen Gleichung) bewirken. So sei beispielsweise auch auf die neuesten Ergebnisse von W. Jander und Lorenz [(6), Tabelle 1] hingewiesen.

Die Gesamtheit der Erfahrung über die Beweglichkeit von Kristallgitterbausteinen führt zu dem unzweifelhaften Ergebnis, daß bis etwa $\alpha = 0{,}35$ irgendwelche merkliche Gitter-Selbstdiffusionen nicht in Frage kommen und daß somit auch bis zu dieser Temperatur (und möglicherweise noch etwas höher) mit irgendwelchen merklichen, die Kristallgitter betreffenden Veränderungen nicht gerechnet werden kann. Wenn also nun tatsächlich auch manche andere Eigenschaften als etwa das Adsorptionsvermögen oder die katalytische Wirksamkeit unterhalb $\alpha = 0{,}35$ mit steigender Temperatur charakteristische Veränderungen zeigen, so ist dies ein sicherer Beweis dafür, daß diese Eigenschaften auch oberflächenbedingt sind. Darüber hinaus wird sich auf Grund der vorangehenden Ausführungen eine Kritik ergeben, inwieweit diese Oberflächenbedingtheit durch die Größe der Oberfläche und inwieweit durch ihre Affinitätskräfte gegeben ist.

Betrachten wir zunächst die elektromotorische Kraft (in Fig. 26, Kurve *F*). Der Anstieg zu dem bei $\alpha = 0{,}27$ liegenden Maximum erfolgt parallel mit dem Anstieg der chemischen Affinitätskräfte (Kurve *C*). Der darauffolgende Abfall zeigt etwa von $\alpha = 0{,}34$ an die gleichen charakteristischen Merkmale wie die Adsorptions-Isobare (Kurve *B*), welche aber sicher von beiden Faktoren, nämlich Qualität und Quantität der Oberfläche, bestimmt wird [vgl. hierzu Fricke (4), Diskussionsbemerkung auf S. 226].

Die Lösbarkeit des Kupfers in Salpetersäure (Kurve G_1) zeigt einen völlig parallelen Verlauf mit der Oberflächengröße (Kurve *D*). Dies stimmt auch bestens überein mit der Beobachtung, daß im Gebiete nicht zu großer Einwaagen die Lösbarkeit proportional mit der Größe der dem Lösungsversuch zugeführten Einwaage ansteigt [Hannawald vgl. Hüttig und Mitarbeiter (5), S. 234; dieselben Erscheinungen fand auch Markus für α-Al_2O_3 und Kosterhorn für TiO_2]. Grundsätzlich das gleiche gilt wohl auch für die Lösbarkeiten der Metalloxyde (Kurve G_2); bezeichnend ist hier jedoch die geringe Empfindlichkeit; das beobachtbare Absinken der Lösbarkeiten setzt meist erheblich später als die beobachtbare Oberflächenverkleinerung ein (vgl. die drei abfallenden Äste der Kurve G_2 mit den drei abfallenden Ästen der Kurve *D*) und die Aktivitätssteigerungen bilden sich als Horizontale (verdeckte Maxima?) aus. — Ähnlich, jedoch noch weniger empfindlich (im rechten Teil verschwimmen 2 Abfälle zu einem einzigen) verhält sich das Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen (Kurve *P*). Die neuerdings bekanntgewordenen Versuchsergebnisse von Hampel [(3), vgl. Fig. 2, Kurven *t* und *u*] zeigen deutlich ein Maximum bei $\alpha = 0{,}35$ (also übereinstimmend mit dem Maximum der Kurve *D*).

Die katalytischen Wirkungen gegenüber dem H_2O_2-Zerfall (Kurve *J*) zeigen (etwa abgesehen unterhalb $\alpha = 0{,}24$) genau die gleichen Merkmale wie die Adsorptions-Isobare (Kurve *B*). Daß bei der letzteren Kurve bei etwa $\alpha = 0{,}43$ liegende verdeckte Maximum erscheint in der Kurve *J* als reelles Maximum. Wir werden also auch hier eine Beteiligung beider Faktoren nämlich Qualität und Quantität an dem Zustandekommen des katalytischen Effektes annehmen müssen.

Recht interessant ist es, daß die Vermehrung des Schüttvolumens (vgl. Kurve *A*), welche in dem Gebiete etwa $\alpha = 0{,}23$ bis 0,41 beobachtet wird, gleichfalls eine reine Oberflächenangelegenheit sein muß [über die Abhängigkeit des Schüttvolumens vom Teilchendurchmesser vgl. Oyama (2)]. Die erste Oberflächenrevolution ist von einer

geringen Volumszunahme, die Aktivierung der Oberflächen-Qualität in der zweiten Oberflächen-Revolution von einer starken Volumszunahme begleitet. Sobald dann die Oberflächenqualitäten ihr Maximum überschreiten, geht die Aufblähung in ein starkes Schrumpfen über. Es sei noch auf den völlig gleichartigen Verlauf der Kurve *J* und der die Härten wiedergebenden Kurve *N* hingewiesen.

Schrifttum zu Abschnitt 31.

1. 34. II. 897 G. F. Hüttig, D. Zinker und H. Kittel, 75. Mittlg., Z. Elektrochem. **40**, 306 (1934).
2. 41. I. 2293 Y. Oyama, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 1262.
3. 1941 J. Hampel, Veröffentlichung in der Z. Elektrochem. bevorstehend.
4. 1941 R. Fricke, Kolloid-Z. **96**, 211 (1941).
5. 1941 G. F. Hüttig und Mitarbeiter, 124. Mittlg., Z. anorg. allg. Chem. **247**, 221 (1941).
6. 1941 W. Jander und G. Lorenz, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 105 (1941).

32. Die modellmäßige Beschreibung des Frittungsverlaufes.

a) In dem Gebiete unterhalb $\alpha = 0{,}23$ werden Temperatursteigerungen nur solche Veränderungen hervorrufen, wie sie der Vorstellung über einen einfachen Alterungsvorgang in der Oberfläche entsprechen. Das chemische Potential, wie wir im nachfolgenden die Qualität des Adsorptionsvermögens nennen wollen, zeigt ein Absinken; etwas Derartiges würde wahrscheinlich nicht eintreten können, wenn die in dem Ausgangspulver enthaltenen Einzelkristallite für sich isoliert betrachtet, vollkommen stabil, also auch von völlig gesunden reinen, gasfreien Kristalloberflächen begrenzt wären; es handelt sich hier offenbar um die aktivsten und daher temperaturempfindlichsten Stellen, welche in stabilere Lagen übergehen; vielleicht ist auf diese frühzeitig verschwindenden Stellen das H. S. Taylor'sche Modell über „Aktive Zentren" am ehesten anwendbar [H. S. Taylor (2)]; mit diesen Stabilisierungen muß auch eine Verminderung der auf adsorbierte Fremdmoleküle ausgeübten Bindungskräfte verknüpft sein, so daß hier die Abgabe adsorbierter Moleküle in einem größeren Ausmaße erfolgen kann, als es normalerweise durch die zugehörige Temperatursteigerung verursacht wird (Fig. 26 Steilabfall der Kurve *H* in der Gegend von $\alpha = 0{,}18$).

Gleichzeitig findet in diesem Temperaturgebiet bereits eine sehr starke Verkleinerung der den Dämpfen bei den Adsorptionserscheinungen zugänglichen Oberfläche und des für ihre Kondensation zur Verfügung stehenden Kapillar-Volumens statt (Fig. 26, Kurven *D* und *E*); im Zusammenhang damit nimmt auch das Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen etwas ab (Kurve *P*). Würde die Verringerung der zugänglichen Oberfläche nur durch die Stabilisierung einer notwendigerweise geringen Anzahl aktivster Stellen verursacht sein, so könnte sie nicht das tatsächliche beobachtete Größenausmaß erreichen und würde wahrscheinlich bei Untersuchungsmethoden, welche das Pulver mit Flüssigkeiten in Berührung bringen überhaupt nicht in Erscheinung treten. Hier liegt keine Erscheinung mehr vor, die sich aus der Betrachtung des isolierten Einkristalls ergeben würde; es liegt hier vielmehr die gegenseitige flächenabdeckende Adhäsionswirkung der Kristallite vor (vgl. Abschn. 27, 1. Periode und Abschnitt 30, Punkt 1), welche sich mit steigender Temperatur steigert. Es ist dies der wesensgleiche Vorgang, wie er in Pulvergemischen als „Abdeckungs-Effekt" beschrieben wurde [Hüttig (6), S. 885]. Irgendwelche Effekte, welche auf einem Herausschleudern der Atome aus dem Kristallgitter oder einem Wechsel in den ortsfesten Atomlagen beruhen würden, kommen bei diesen Temperaturen nicht in Betracht.

b) In dem Gebiete von $\alpha = 0{,}23$ bis etwa 0,36 tritt die Auswirkung eines neuen Prinzips in Erscheinung, indem ein allgemeiner Anstieg der Aktivitäten einsetzt. Zuerst (bei $\alpha = 0{,}23$) wird von dem Ansteigen das chemische Potential, in welchem sich sozusagen die feinsten Kräuselungen der Oberfläche auswirken, erfaßt; es folgt (bei $\alpha = 0{,}30$) ein Ansteigen der der Adsorption zugänglichen Oberflächengröße, was wohl zumindest teilweise so gedeutet werden muß, daß die allgemeine Auflockerung einen Teil der vorher infolge Abdeckung unzugänglich gewordenen Oberfläche wieder freilegt und gleichzeitig oder nur wenig verzögert (bei $\alpha = 0{,}31$) erfolgt, wohl mit der gleichen Erklärung, ein Ansteigen des Volumens der den Dämpfen zugänglichen Kapillaren. Gleichzeitig mit allen diesen Vorgängen tritt ferner auch eine spontane Lockerung der bis dahin festgehaltenen Gase auf, was zum Beispiel in der Kurve *f* der Fig. 9 (Nickel) anschaulich zutage tritt. Eine Gitter-Diffusion kommt in diesem Temperaturgebiet sicher noch nicht in Betracht, wohl aber eine Oberflächen-Diffusion (Abschn. 27, 2. Periode; Abschn. 29, Gl. 2). Eine derartige Erklärung manifestiert auch eine Übereinstimmung mit den wesentlichsten Merkmalen der bei den

Pulvergemischen beschriebenen Periode der Aktivierung infolge der Bildung molekularer Oberflächen-Überzüge [Hüttig (6), S. 885]. Es ist gut vorstellbar, daß die in diesem Temperaturgebiet einsetzende Oberflächendiffusion zunächst gewisse, von den Adhäsionskräften geschaffene Zusammenballungen lockern muß (= Aktivierung) und erst dann die ihrem Wesen entsprechende neue Art von Agglomeraten unbehindert bilden kann. Seit der Aufstellung des Hedvallschen Prinzipes [Hedvall, Floberg und Pålsson (4); Hedvall, Hedin und Andersson (3); vgl. auch Hüttig (5), S. 651f.] gehört es zu unseren täglichen Vorstellungen, daß dort, wo an ein aus festen Körpern bestehendes System ein neues ordnendes Prinzip herantritt, sich dieses zunächst als eine Aktivierung auswirkt.

Man darf hier nicht etwa sagen: Die in diesem Temperaturgebiet stattfindende Gasabgabe ist die Ursache der Auflockerungserscheinungen. Denn die hier unter b) umrissene Sachlage ereignet sich ganz unabhängig davon, ob in dem festen Stoffe Gase bzw. flüchtige Fremdbestandteile enthalten sind oder nicht. Sie finden auch bei allen festen Stoffen in dem gleichen α-Intervall statt; nun sind aber die α-Werte Funktionen einer Konstanten des festen Körpers und nicht der gasförmig-flüchtigen Komponente. Der primäre Vorgang der Auflockerung ist durch das Verhalten des festen Stoffes bedingt, dem als Folgeerscheinung eine Verschiebung oder Abgabe der flüchtigen Komponente folgen kann — falls eine solche vorhanden ist.

c) In dem Gebiete von $\alpha = 0{,}33$ bis 0,45 (also das unter b) beschriebene Geschehen ein wenig überschneidend) werden die Aktivierungsvorgänge praktisch beendet und die Anordnung läuft auf den Wegen eines ungestörten Alterungsprozesses. Die darin definitionsgemäß eingeschlossene Verminderung des chemischen Potentials setzt bei $\alpha = 0{,}33$, die Verminderung in der Größe der Oberfläche und der Kapillarvolumina bei $\alpha = 0{,}36$ ein. Auch hier ist noch eine gewisse Analogie zu dem innerhalb von Pulvergemischen verlaufenden, als Periode c) „Desaktivierung der molekularen Oberflächenbezüge" bezeichneten Vorgang vorhanden. Fraglos werden und müssen die reinen Adhäsionserscheinungen auch hier wirksam sein, ja mit Rücksicht auf die im Vergleich zu früher gesteigerte Temperatur sogar stärker in Erscheinung treten. Charakteristischer dürften aber hier bereits die durch die Oberflächen-Diffusion verursachten Zusammenbackungsvorgänge sein, zumal diese Diffusionsart bereits über sehr schmale Spalten Verbindungsbrücken bauen kann (vgl. Fig. 28, Feld b). Das Schüttvolumen (Fig. 26, Kurve A), welches während der vorangehenden Aktivierungs-Periode eine stark zunehmende Aufblähung aufwies, zeigt von $\alpha = 0{,}41$ einen auf ein zunehmendes Zusammenbacken hindeutenden Abfall an.

d) Von $\alpha = 0{,}37$ bis 0,53 treten wieder Aktivierungsvorgänge als Folge eines neu an das System herantretenden Ordnungs-Prinzips auf. Diesmal ist es die Gitter-Diffusion, welche die von der Oberflächen-Diffusion geschaffene Ordnung von innen heraus durchbricht und die Anordnung der Atome nach ihren eigenen kinetischen Gesetzen zu gestalten beginnt (vgl. Fig. 27, Feld c). Zuerst — nämlich schon bei $\alpha = 0{,}37$ — wirkt sich dieses neue Prinzip in einem beginnenden steilen Anwachsen des chemischen Potentials aus (Fig. 26, Kurve *C*); das recht hohe Maximum wird bei $\alpha = 0{,}41$ erreicht, auf welcher Höhe sich das chemische Potential mit einigen Schwankungen und einer etwas fallenden Tendenz bis $\alpha = 0{,}53$ hält. Das Ansteigen des zugänglichen Kapillarvolumens (Kurve *E*) setzt bei $\alpha = 0{,}40$ ein und währt bis $\alpha = 0{,}48$; das Ansteigen der Größe der zugänglichen Oberfläche (Kurve *D*) setzt bei $\alpha = 0{,}43$ ein und dauert bis $\alpha = 0{,}52$. Es ist ferner $\alpha = 0{,}44$ die niedrigste Temperatur, für welche in der Literatur der direkt beobachtete Beginn einer Korngrenzenverschiebung angegeben wird (Fig. 26, Kurve L_1; vgl. auch Abschnitt 27: 3. Periode). Schließlich werden etwa bei $\alpha = 0{,}52$ die letzten Reste flüchtiger Fremdbestandteile von dem System ausgestoßen.

Auch die an den Pulvergemischen mit untereinander chemisch reagierenden Komponenten beschriebene Periode d) beinhaltet eine Aktivierung als Folge der inneren Diffusion [Hüttig (6), S. 886]. — Mit der merklich werdenden Gitter-Diffusion könnte als Steigerung der Adhäsionskräfte auch der in der Fig. 27, Feld a, dargestellte Mechanismus der Korngrenzverschiebung in einem — allerdings zunächst auch sehr geringem — Ausmaße merklich werden; ein solcher Vorgang läßt sich als eine über eine Spalte hinweggehende, gerichtete Gitter-Diffusion beschreiben, so daß hier nicht zwei sich verschieden auswirkende Prinzipien vorliegen müssen.

e) Von $\alpha = 0{,}48$ bis 0,8 und vielleicht darüber hinaus wird auch die eben beschriebene zweite Aktivierungsperiode abgeschlossen und der Weg der ungestört fortschreitenden Alterung in der Richtung gegen den Einkristall begangen. Das chemische Potential beginnt mit diesem endgültigen Absinken bei $\alpha = 0{,}53$, die Abnahme der Oberflächengröße bei $\alpha = 0{,}52$, die des Volumens

der Kapillaren bei $\alpha = 0{,}48$. Vor allem erfolgen die Korngrenzenverschiebungen bzw. die Kornvergrößerung bei steigender Temperatur immer rascher [vgl. Regel von Kordes (1)]. Auch die Festigkeiten nehmen zu. Hier wird allerdings bei der Zugfestigkeit — worauf nämlich Sauerwald als Angelegenheit von grundsätzlicher Bedeutung hingewiesen hat — bei etwa $\alpha = 0{,}72$ ein Maximum erreicht, dem eine leicht sinkende Tendenz folgt. Sauerwald erklärt diese Schwäche der Festigkeit durch eine Auflockerung, welche dadurch zustande kommt, daß das bis dahin den Adhäsionskräften zukommende Ordnungsprinzip sich nun auf das Ordnungsprinzip umstellt, welches der Sammelkristallisation zukommt. Nicht allzusehr verschieden davon wäre die Annahme, daß es sich hier um die in Absatz d) beschriebene Aktivierungsart handelt, welche sich erst bei verhältnismäßig höheren Temperaturen als ein die Festigkeit nachteilig beeinflussender Faktor auswirkt.

Auch zwischen den in diesem Abschnitt beschriebenen Desaktivierungsvorgängen und den bei den Reaktionen von Pulvergemischen beschriebenen beiden letzten Perioden e) und f) bestehen Parallelen.

f) Der Wiederanstieg der Löslichkeiten oberhalb $\alpha = 0{,}8$ (Fig. 26, Kurve G_3) läßt vermuten, daß sich der Schmelzvorgang in ähnlicher Weise durch eine Aktivierungssteigerung vorbereitet, so wie es bei einer Modifikationsumwandlung entsprechend dem Hedvall'schen Prinzip zu erwarten wäre. Indessen müßte zur endgültigen Beurteilung einer solchen Erscheinung die experimentelle Grundlage verbreitert und auf eine größere Anzahl von Stoffen ausgedehnt werden.

Dieser Abschnitt soll durch eine übersichtliche Zusammenstellung der vorangehend beschriebenen Vorgänge beschlossen werden. Der Verlauf eines normalen Frittungsvorganges wird sich während einer allmählich gesteigerten Temperatur aus den folgenden Teilvorgängen zusammensetzen, welche im wesentlichen nacheinander das jeweilige Geschehen bestimmen.

a) Unterhalb $\alpha = 0{,}23$: mit der Temperatur zunehmender Abdeckungseffekt als Folge von Adhäsionskräften,

b) Von $\alpha = 0{,}23$ bis $0{,}36$: Aktivierungen infolge Oberflächen-Diffusionen,

c) Von $\alpha = 0{,}33$ bis $0{,}45$: Desaktivierung infolge Oberflächen-Diffusion und gesteigerter Adhäsion,

d) Von $\alpha = 0{,}37$ bis $0{,}53$: Aktivierungen infolge Gitter-Diffusion,

e) Von $\alpha = 0{,}48$ bis $0{,}8$ und höher: Desaktivierung infolge Gitter-Diffusion, und allenfalls

f) oberhalb $\alpha = 0{,}8$: Aktivierung als Vorbereitung des Schmelzvorganges.

Schrifttum zu Abschnitt 32.

1. 1925 E. Kordes, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 67 u. 77 (1925).
2. 26. I. 2529 H. S. Taylor, J. physic. Chem. **30**, 145 (1926).
3. 33. II. 494 J. A. Hedvall, R. Hedin und E. Andersson, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 84 (1933).
4. 34. II. 2199 J. A. Hedvall, A. Floberg und P. G. Pålsson, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 75 (1934).
5. 37. I. 509 G. F. Hüttig, 103. Mittlg., Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturwiss. Kl. Abt. IIb, **145**, 648 (1936); Mh. Chem. **69**, 42 (1936).
6. 37. I. 2923 G. F. Hüttig, 101. Mittlg., Angew. Chem. **49**, 882 (1936).

33. Unregelmäßigkeiten des Frittungsverlaufes infolge von Modifikationsumwandlungen und chemischen Umsetzungen.

Wenn im Verlaufe des Frittungsvorganges eine Modifikationsumwandlung stattfindet, so bedeutet dies eine Störung und Abweichung von dem im vorigen Abschnitt beschriebenen „normalen" Frittungsverlauf. Trotzdem die Behandlung von Modifikationsumwandlungen außerhalb des Rahmens der hier gestellten Aufgabe fällt, so sei doch kurz darauf hingewiesen, in welcher Weise sie sich auf den Frittungsablauf auswirken. Uns steht das diesbezügliche experimentelle Material zur Verfügung, das an Pulvern des Zinns (Abschnitt 10) und des Eisens (Abschnitt 9) gewonnen wurde.

Nach Tammann (2) besitzt das Zinn bei 161° ($\alpha = 0{,}86$) einen thermodynamisch reversiblen Umwandlungspunkt, indem unterhalb dieser Temperatur das weiße tetragonale, oberhalb derselben das rhombische Zinn im stabilen Zustand beständig ist. Wir wollen uns damit begnügen, die auf das Zinn bezüglichen Kurven f und h der Fig. 5 zu betrachten, wobei f den Verlauf der chemischen Potentiale, h denjenigen der den Gasen zugänglichen Oberfläche darstellt. In dem Gebiet $\alpha = 0{,}73$ beginnen wohl ganz gegen alle Regel die chemischen Potentiale anzusteigen, um bei 0,85 ein Maximum zu erreichen. In dem gleichen Intervall nimmt die Oberflächengröße so wie bei dem Normalfall ab. Bei $\alpha = 0{,}85$ fan-

gen die Oberflächengrößen plötzlich an stark zu steigen; es setzt also auch hier — wenn auch etwas gegen die f-Kurve verschoben — die Aktivierung ein. In diesem Zusammenhang sei auf die Ausführung des Abschn. 31 und der Fig. 29 über die bei revolutionsartigen Vorgängen sich stets im entgegengesetzten Sinn ändernden Eigenschaften des chemischen Potentials einerseits und der Oberflächengröße andererseits hingewiesen. Die Größe der Oberfläche erreicht ihr Maximum bei $\alpha = 0{,}88$. Während dieses Anstieges sind aber die chemischen Potentiale wieder abgesunken. Oberhalb $\alpha = 0{,}88$ erfolgt auch die Desaktivierung in bezug auf die Oberflächengröße. Ob der oberhalb $\alpha = 0{,}88$ erfolgende Anstieg der chemischen Potentiale als Vorbereitung der Schmelzvorgänge zu deuten ist (vgl. Abschn. 32), ist in diesem Zusammenhang belanglos.

Als wesentliche Merkmale eines „normalen" Frittungsverlaufes haben wir im Abschnitt 31 den Ablauf zweier „Oberflächen-Revolutionen" angegeben. Tritt im Verlauf der Frittung eine Modifikationsumwandlung auf, so ist dadurch auch noch eine dritte, in den Hauptmerkmalen den übrigen wesensgleiche Oberflächen-Revolution bedingt.

Bei dem Eisen ist schon mehrfach auf Abweichungen von dem Normalfall hingewiesen worden. Besonders interessant ist es, daß sich hier die Umwandlungen in ihrem Charakter als vorübergehende Lockerungen in einer vorübergehenden Verringerung der Festigkeit ausprägen (vgl. Abschn. 9, Fig. 3, anschaulicher namentlich in bezug auf die Umwandlungen $\beta \rightarrow \gamma$-Eisen bei Sauerwald [(1), S. 1275, Fig. 1]). Diese Versuchsergebnisse gehören zu den anschaulichsten Belegbeispielen des Hedvall'schen Prinzips [vgl. auch Bradford (3)].

Die gelegentlich bei Eisen (III)-oxyd unterstrichenen Verschiebungen gegenüber dem Normalfall beruhen auf Abgaben des Sauerstoffes bei relativ tieferen Temperaturen aus der Oberfläche, bei höheren Temperaturen aus dem Gitter.

Schrifttum zu Abschnitt 33.

1. 25. II. 1487 F. Sauerwald, Stahl u. Eisen **45**, 1274 (1925).
2. 32. II. 441 G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde (Leipzig 1932), 4. Aufl.
3. 35. II. 8 B. W. Bradford, J. chem. Soc. London **1934**, 1276.

Zusammenfassung (zum 3. Teil).

Die mit einer größeren Anzahl von Untersuchungsmethoden an einer großen Anzahl von Stoffen festgestellten Daten über den Frittungsverlauf werden gemeinsam in einem Diagramm eingetragen, dessen Temperatur-Achse proportional der hinsichtlich des Schmelzpunktes übereinstimmenden Temperatur geteilt ist. In einem solchen Diagramm zeigen auch bei verschiedenen Stoffen die gleichen Eigenschaften die gleichen Merkmale. Die bisherigen Theorien über den Frittungsverlauf werden geordnet wiedergegeben und in gegenseitige Beziehung gesetzt. Von den Elementarvorgängen des Frittungsverlaufes werden die Vorgänge, welche sich bei einer allmählichen Temperatursteigerung an der Oberfläche und im Innern eines einzelnen Kristalliten abspielen, sowie die Wechselwirkungen zweier benachbarter Kristallite erörtert. Die verschiedenen Eigenschaften, deren Veränderungen während des Frittungsablaufes beobachtet wurden, werden auf die Art ihrer Kausalitätsbeziehungen geprüft und zur Aufstellung eines Modells über den Frittungsverlauf verwertet. Danach läßt sich der Frittungsablauf in sechs verschiedene, aufeinander folgende Perioden teilen, wobei jede Periode durch das in ihr dominierende Geschehen gekennzeichnet ist. Es werden die Störungen dieses allgemeinen Bildes behandelt, welche durch Modifikationsumwandlungen oder chemische Umwandlungen verursacht werden.

Berichtigung zum I. Teil: In der Abhandlung von G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **97**, 281—300 (1941), ist auf Seite 295 der Absatz, beginnend mit „Die Differenz der Affinitäten, welche ...." bis „.... einer derartigen Experimentalarbeit.", zu streichen.

* * *

Die vorliegende Arbeit ist von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt beziehungsweise der Deutschen Pulvermetallurgischen Gesellschaft, Frankfurt a. M., angeregt und in großzügiger Weise ideell und materiell gefördert worden. Wir sprechen auch hier unseren herzlichsten Dank aus.

Aus dem Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst, und dem Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Zinkschwarz.

Von J. Gundermann und H Külz.

(Eingegangen am 7. Februar 1942)

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Metallschwarz wurde eine Beobachtung gemacht, die für die Deutung auch schon früher bei übermikroskopischen Aufnahmen gemachter Beobachtungen von allgemeinerem Interesse sein dürfte und die daher im folgenden beschrieben und erklärt sei.

Metallschwarz entsteht bei der Verdampfung von Metall unter einem Druck von 0,3 bis 2 Torr. Das Metall wird unter einer großen, auf den genannten Druck evakuierten Glasglocke in einer dünnen Wolfram-Spirale geschmolzen. Der sich dabei bildende Niederschlag fällt je nach den Bedingungen hellgrau bis schwarz aus.

Die beigefügten Fig. 1—3 zeigen die elektronenmikroskopische Beobachtung[1]). Es handelt sich um Stereoaufnahmen, die alle von dem nämlichen Präparat gemacht wurden. Dieses war eine dünne Schicht von Zinkschwarz, die in Stickstoff von 0,3 Torr unmittelbar auf den mit der üblichen Kollodiumfolie bespannten Objektträger aufgedampft war. Mit freiem Auge war die Schicht als mattgrauer Überzug zu erkennen. Die übermikroskopische Aufnahme zeigt, daß die Schicht aus einzelnen, sehr gut ausgebildeten Zinkkristallen von deutlich hexagonalem Habitus, aber sehr verschiedener Größe (max. 1 μ bis herunter unter 0,1 μ) und verschiedener Orientierung zur Unterlage besteht. Bekanntlich kristallisiert Zink in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Entsprechend dem hohen Absorptionsvermögen des metallischen Zinks für Elektronenstrahlen erscheinen in dem Bildpaar Fig. 1 alle Kristalle völlig schwarz und ohne jegliche Struktur. Selbst die kleinsten Kristalle unter 0,1 μ sind noch völlig „undurchsichtig" und nur als Schattenrisse zu erkennen.

Das Bildpaar Fig. 3 zeigt im wesentlichen dieselben Kristallgrößen und Formen, jedoch mit dem Unterschied, daß fast alle Kristalle völlig durchsichtig erscheinen. Im Bildpaar Fig. 2 sind beide Formen nebeneinander erkennbar; man sieht sogar einzelne Kristalle, die teils durchsichtig, teils undurchsichtig sind. Es sei nochmals betont, daß alle 3 Aufnahmen an dem gleichen Präparat gemacht wurden. Es handelt sich also mit Sicherheit bei den undurchsichtigen und durchsichtigen Kristallen ursprünglich um ein und dasselbe.

Die Erklärung für diese zunächst merkwürdige Erscheinung ergibt sich sehr einfach und eindeutig, wenn man die Aufnahmen unter einem Stereoskop betrachtet und sich gleichzeitig an die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Zinks und die Bedingungen erinnert, denen die Untersuchungsobjekte während der Beobachtung im Elektronenmikroskop ausgesetzt sind. Das Zink besitzt schon wesentlich unter seinem Schmelzpunkt einen merklichen Sublimations-(=Dampf-) Druck, weswegen bekanntlich früher die Erschmelzung von flüssigem Zinkmetall aus Zinkerzen und Kohle nicht möglich war.

Diese Sublimationstendenz des Zinkmetalls wird natürlich durch das Hochvakuum des Elektronenmikroskopes und durch die Erwärmung der Kristalle infolge der starken Elektronenabsorption sehr begünstigt. Weiter ist noch zu berücksichtigen, daß metallisches Zink sich an der Luft sehr bald mit einem schützenden Überzug von Zinkoxyd bedeckt, der bekanntlich die guten Korrosionseigenschaften des Zinks bedingt. Dieses Zinkoxyd ist seinerseits viel weniger flüchtig (unter den Bedingungen im Elektronenmikroskop praktisch überhaupt nicht) als metallisches Zink. Da unser Präparat nach der Herstellung im Vakuum einige Tage mit Luft in Berührung war, hatten sich alle Kriställchen oberflächlich mit Zinkoxyd überzogen.

Während der Beobachtung im Elektronenmikroskop ist nun offensichtlich das Präparat stellenweise besonders stark durch die Elektronen erhitzt worden, so daß sich das Zink in dem Hochvakuum verflüchtigt hat und die Zinkoxydhäutchen als Abdruck der ursprünglichen Kriställchen übriggeblieben sind.

Auf diese Weise erklärt sich die Durchsichtigkeit der Kriställchen in dem dritten und zweiten Bildpaar. Um sich von dieser Erklärung der Beobachtung recht eindeutig zu überzeugen, empfiehlt es sich unbedingt, die Aufnahmen unter einem Stereoskop zu betrachten. Man ist dann überrascht, wie plastisch besonders Fig. 3 wirkt, und wie weitgehend die „leeren Zinkoxydkästchen" alle Einzelheiten der ursprünglichen Kri-

[1]) Zu den Aufnahmen wurde ein Übermikroskop, Bauart Siemens & Halske, mit Stereoeinrichtung benutzt.

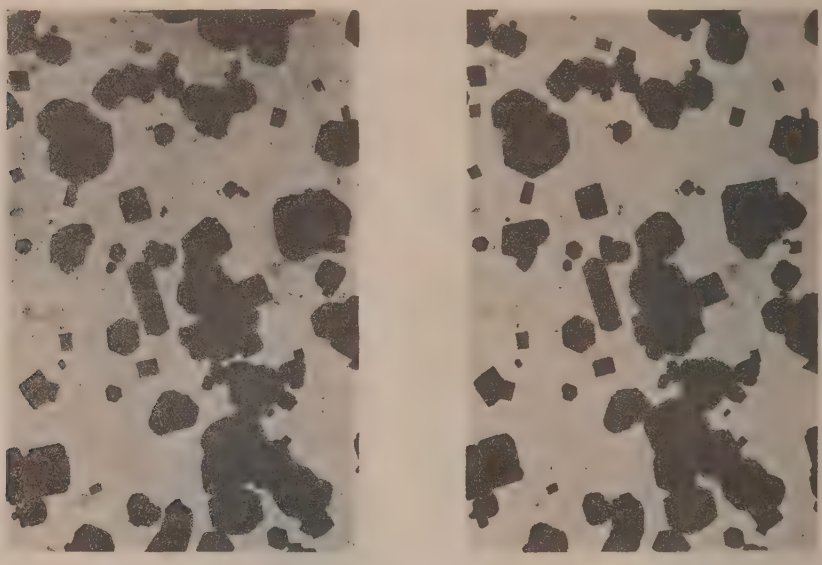


Fig. 1. Vergr. 12000 : 1.

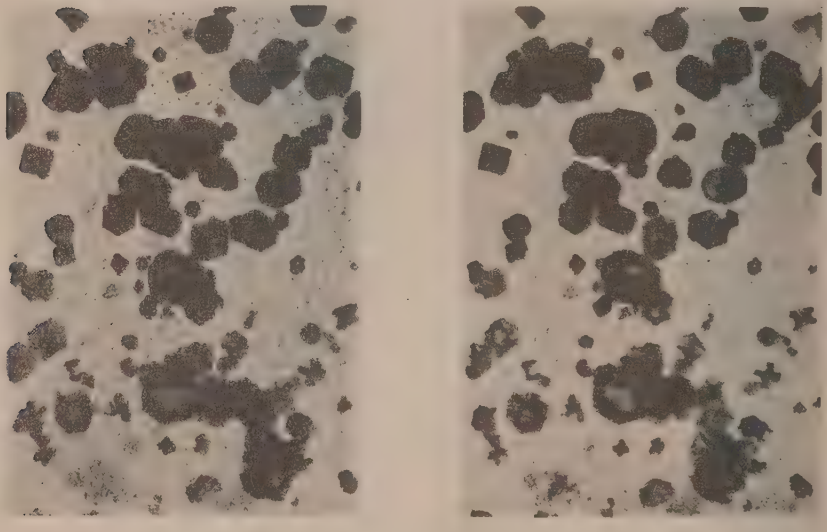


Fig. 2. Vergr. 12000 : 1.

stallgestalt wiedergeben. Die mechanische Festigkeit der Oxydhäutchen ist beachtlich, nur wenige der Kästchen sind bei dem öfteren, plötzlichen Wechsel zwischen Hochvakuum und Atmosphäre, wie er bei der Herstellung der Stereoaufnahmen nötig war, zerdrückt worden (besonders in dem Bildpaar Fig. 2 zu erkennen).

Nachdem im vorangehenden die Erklärung der Beobachtung gegeben ist, sei nun noch auf einige Einzelheiten in Fig. 3 hingewiesen. Da ist zunächst die äußerst geringe Dicke der Oxydhäutchen, die man daran erkennt, daß die Elektronen an den Stellen, wo sie senkrecht zur Oberfläche, also auf dem kürzesten Wege durch die Häutchen hindurchtreten, kaum eine Schwächung erleiden. Diese Stellen heben sich gegen die freie Unterlage praktisch nicht ab. Da die Stärke der Trägerfolie in der Größenordnung 30—50 Å ist,

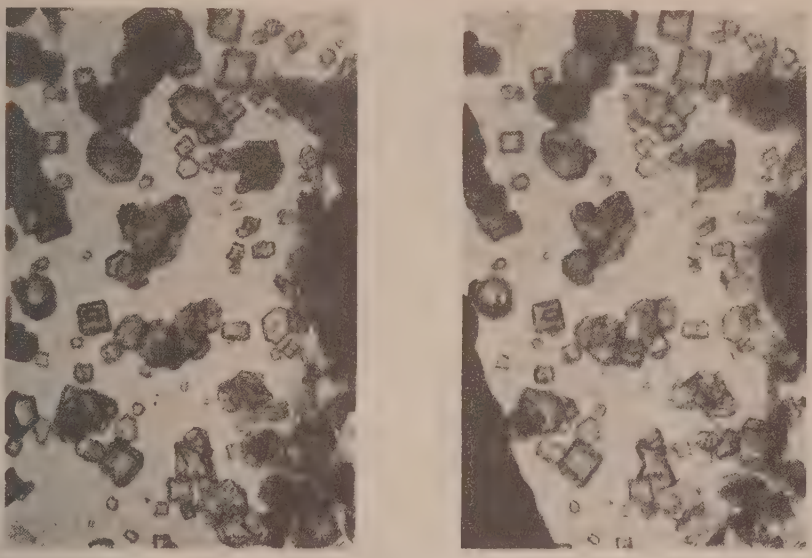


Fig. 3. Vergr. 12000 : 1.

so müssen die Häutchen entsprechend dem wesentlich höheren Absorptionsvermögen des ZnO gegenüber der Nitrozelluloseschicht wahrscheinlich dünner als 10 Å sein, d. h. die Oxydschicht ist höchstens 2—3 Molekülschichten stark.

Der mehr oder weniger dunkle Saum um die einzelnen Kriställchen kommt in der Hauptsache durch den mehr oder weniger streifenden Einfall der Elektronen durch die Seitenwände der Kästchen und damit durch den längeren Weg innerhalb der Schicht zustande. Vielfach zeigen die Kriställchen über ihre ganze Ausdehnung hin eine Art Tüpfelung, die bei näherem Betrachten sogar eine gewisse Regelmäßigkeit erkennen läßt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Reste nichtverdampften Zinks. Möglich wäre auch, daß es sich um Fehlstellen im ursprünglichen Zinkkristall handelt, an denen sich eine entsprechend dickere Oxydkruste gebildet hat. Eventuell steht die Regelmäßigkeit der Tüpfelung mit dem bekannten Mosaikmodell der Gitterstruktur im Zusammenhang.

Wie schon eingangs erwähnt, sind ähnliche Effekte, wie die im vorangehenden beschriebenen, schon verschiedentlich auch an anderen Stoffen beobachtet worden[2]), wenn auch nicht in dieser ausgeprägten Form. Sicherlich ist die Ursache in allen diesen Fällen dieselbe.

Zusammenfassung.

Es wird über elektronenmikroskopische Beobachtungen an feinsten Zinkkristallen berichtet und an Hand von Stereoaufnahmen nachgewiesen, daß sich das Zink mit feinen Oxydschichten bedeckt. Unter dem Einfluß der Elektronenbestrahlung im Mikroskop verdampft das Zink weitgehend, während die Zinkoxyd-Deckschichten erhalten bleiben. Auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen wird hingewiesen.

[2]) Kolloid-Z. **95**, 326 (1941).

Aus der Abteilung Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, und dem Institut für Werkstoffkunde und Festigkeitsforschung an der Technischen Hochschule, Danzig.

Über den Einfluß des Mahlvorganges auf die Eigenschaften von Hochpolymeren (Zellulose und Polystyrol) und über das Wesen seiner Wirkung. II. Teil.

Von Kurt Heß, Erwin Steurer und Hans Fromm.

(Eingegangen am 29. November 1941)

5.*) Abschätzung der verfügbaren Stoßenergie, der Stoßkräfte und der Druckspannungen beim Stoß von Kugeln[1]).

a) Kinematik. Das Mahlgefäß durchläuft den in Fig. 1, I. Teil, dargestellten Schwingkreis vom Radius $r = 1{,}75$ mm mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega = 1420$ Umdr./min $= 149$ Rad/sec. Daraus folgt sein Hubweg

$$x_G = r \sin \psi, \quad \psi = \omega t;$$

seine Hubgeschwindigkeit

$$v_G = r\omega \cos \psi, \quad t = \text{Zeit}; \tag{1}$$

seine Hubbeschleunigung

$$b_G = -r\omega^2 \sin \psi.$$

Die Füllkörper (Porzellankugeln) führen, wie D. Bachmann[2]) näher untersuchte, streckenweise die Schwingkreisbewegung, streckenweise eine Wurfbewegung aus, sobald die Zentripetalbeschleunigung $r\omega^2 > g =$ Schwerebeschleunigung ist. Eine Kraftwirkung zwischen den Kugeln und der Trommel tritt im ersten Falle durch die Fliehkraft der Kugeln auf, die aber, wie eine Durchrechnung zeigt, nicht $^1/_{100}$ der Kräfte erreicht, die beim Stoß am Ende der Wurfbewegungen auftreten. Drehungen der Kugeln um ihre eigenen Achsen, die daneben möglich sind, können zwar zu Reibung führen; doch ist auch bei diesen nicht zu erwarten, daß sie die Größe der beim Stoß entstehenden Druckwirkungen auch nur einigermaßen erreichen. Daher ist das Einhalten der Wurfbedingung $r\omega^2 > g$ für den Mahlvorgang wesentlich. Als kennzeichnende Größe sei $k = \frac{g}{r\omega^2}$ eingeführt.

Wurfbewegungen treten mit $k < 1$ ein. Ihr Hubweg ist bestimmt durch

$$x = x_0 + v_0 (t - t_0) - \frac{g}{2} (t - t_0)^2, \tag{2}$$

wobei der Index 0 die aus (1) folgenden Abwurfwerte zur Zeit t_0 bezeichnet. Zur dimensionslosen Darstellung setze man:

$$\xi = \frac{x}{r}; \quad \dot{\xi} = \frac{v}{r}; \quad \psi = \omega t; \quad \text{also } \xi_0 = \frac{x_0}{r} = \sin \psi_0;$$

$$\frac{v_0}{r\omega} = \cos \psi_0$$

und erhält:

$$\xi = \sin \psi_0 + \cos \psi_0 (\psi - \psi_0) - \frac{k}{2} (\psi - \psi_0)^2. \tag{2a}$$

Fig. 15 zeigt neben dem Schwingkreis die Sinuslinie der Mahlgefäßbewegung [Gl. (1)] über dem Phasenwinkel $\psi = \omega t$ und darüber einige Wurfparabeln der Kugeln [Gl. (2a)] für die Betriebsbedingung

$$k = \frac{981 \text{ cm/sek}^2}{0{,}175 \text{ cm } (149/\text{sek})^2} = 0{,}253,$$

von verschiedenen Abwurflagen a, b, c usw. ausgehend. Hierzu ist zu erläutern:

Aus der unteren Hälfte des Schwingkreises kann kein Abwurf erfolgen. Die auf dem Boden liegenden Kugeln werden nach oben beschleunigt und machen anschließend in der oberen Hälfte die Verzögerung mit, bis $b_G = -r\omega^2 \sin \psi_a = -g$ wird. Der Abwurf erfolgt also bei

$$\sin \psi_a = \frac{g}{r\omega^2} = k = 0{,}253$$

in der Lage a, und mit $\psi_0 = \psi_a$ liefert Gl. (2a) die Parabel a. Die Wurfhöhe beträgt

$$H_a = 2{,}103 \cdot r = 3{,}68 \text{ mm}$$

und der Stoß erfolgt nach etwas mehr als einer Umdrehung der Mühle in der Lage b ($\psi_b \approx 2\pi + 56^0$). Wegen des eingestreuten Mahlgutes darf man alle Stöße als fast vollkommen unelastisch ansehen, so daß die weitere Bewegung durch das Mahlgefäß nach Gl. (1) bestimmt ist; da nun $\sin \psi_b = 0{,}829 > k$ ist, erfolgt sofort ein neuer Wurf (Parabel b) mit der Stoßlage c. Hiernach bleibt die Kugel zunächst auf der Unterlage, bis in der Lage a das Spiel von neuem beginnt.

Wären die Stöße vollkommen elastisch, so würde dem ersten Wurf a ein zweiter Wurf (b') mit hoher Anfangsgeschwindigkeit folgen, der zu einem stärkeren Stoß führt, aber erst nach 2,5 weiteren Umdrehungen (vgl. Fig. 15). Und fort-

*) Beachte Numerierung gegenüber Angabe I. Teil, Kolloid-Z. 98, 148 (1942).

[1]) Die Berechnung wird stets allgemein angesetzt. Zur Auswertung werden aber immer sofort die für die vorliegende Untersuchung maßgebenden Werte eingesetzt.

[2]) D. Bachmann, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechnik 2, 43 (1940).

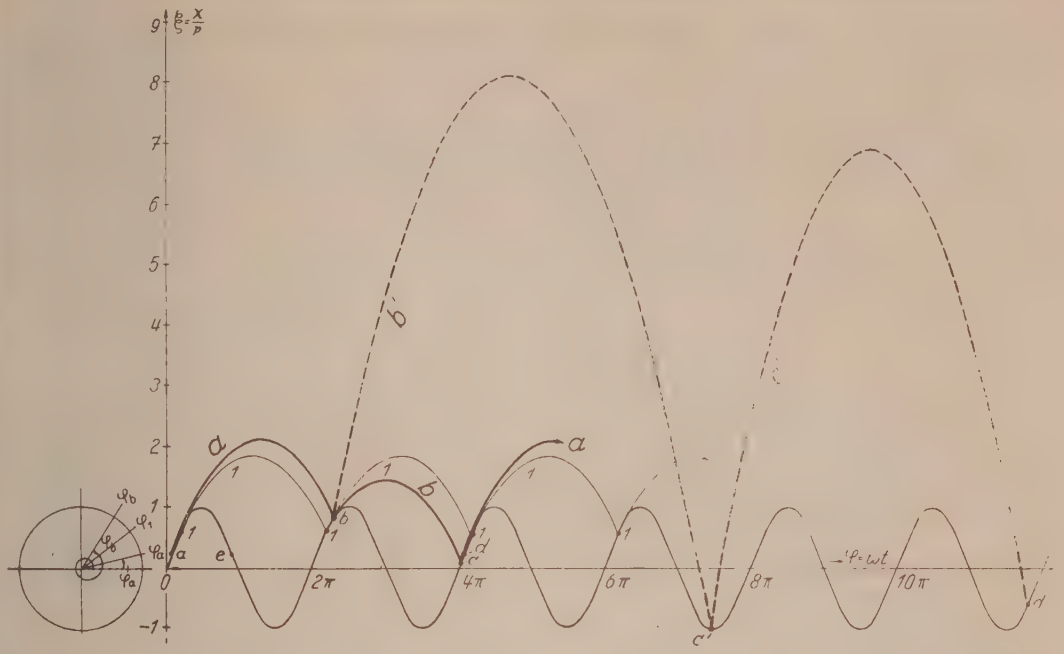


Fig. 15. Wurfhöhen $\left(\xi = \frac{x}{r}\right)$ und Wurfzeiten ($\varphi = \omega t$) einer Kugel in der Schwingmühle.

laufend würden neue Stöße entstehen, immer stärker und immer seltener. Doch erübrigt es sich, diesem Vorgang weiter nachzugehen, weil er infolge Dämpfung nicht zur Ausbildung kommen kann.

Wurfhöhe und Stoßbedingung hängen auch bei unelastischem Stoß sehr von der Abwurflage ab. Beispielsweise ist die Parabel *r* so berechnet, daß die Stoßlage mit der Abwurflage übereinstimmt, also sich immer derselbe Stoß nach einer Umdrehung wiederholt („Resonanzstoß" nach Bachmann).

b) Wirksamkeit und Häufigkeit der Stöße. Die Wirksamkeit eines Stoßes hängt nicht nur von der Fallhöhe, sondern auch von der Gegengeschwindigkeit v_G des Mahlgefäßes ab. Tabelle 6 zeigt die Berechnung der relativen Stoßgeschwindigkeit v_S, ferner die Stoßwucht $W = \frac{m}{2} v_S^2$ für eine Kugel von der Masse[3]) $m = 1{,}8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{psk}^2}{\text{cm}}$ bei Stoß gegen die Gefäßwand und die nach Gl. (4, 5) auf Seite 292/293 berechnete Druckspannung σ_0.

Man beachte bei den unelastischen Stößen (Tabelle 6) die untereinander fast gleichen Wirkungen *a* und *b*, die abwechselnd auftreten, so daß auf jede Umdrehung ein Stoß kommt. Wesentlich dieselbe Wirkung würden die Resonanzstöße *r* oder sonstige sich einstellende unelastische Stoßfolgen aufweisen.

Tabelle 6 zeigt noch den Anfang ($a, b', c' \ldots$) einer Wurfreihe mit vollkommen elastischen Stößen, die unbegrenzt an Stärke zunehmen würden. Doch entnimmt man, daß die ersten Stöße trotz starken Anwachsens der Wurfhöhe nur eine bescheidene Spannungserhöhung ergeben, und nur bei 5 Umdrehungen zwei Stöße liefern.

Neben den Stößen gegen die Gefäßwand kommen noch Stöße zwischen den Kugeln vor, deren Wirkung den Wandstößen ähnlich zu achten ist, solange eine der Kugeln auf der Schwingkreisbewegung geführt wird. Dieser Fall trifft vorwiegend zu, da im wesentlichen immer die ganze Füllung wie ein Haufen geworfen wird, wobei nur geringfügige Auflockerung eintritt. So sind alle Kugeln in gleicher Weise wirksam. Treffen sich dagegen zwei Kugeln im Wurf mit der Relativgeschwindigkeit v_r, so ist ihre Stoßwucht nur $\frac{1}{4} m v_r^2 \left(\text{nicht } \frac{1}{2} m v_r^2\right)$, also unmittelbar geringer als beim Randstoß, kann aber eine erhöhte Randwucht zur weiteren Folge haben.

[3]) p (sprich pond) = 981 dyn.

Tabelle 6. Wirksamkeit verschiedener Vertikalstöße.

Abwurflage	Anfangswurf	Weiterwürfe plastisch	Weiterwürfe elastisch		Resonanzwürfe plastisch	
	a	b	b'	c' usw.	r	
Abwurfwinkel: $\psi_0 =$	14° 40′	$2\pi + 56°$	$2\pi + 56°$	$7\pi + 78{,}3°$	37° 20′	
Wurfhöhe: $\xi_H =$	2,103	1,447	8,14	6,96	1,855	
Stoßhöhe: $\xi_G =$	0,829	0,129	−0,98	−0,68	0,606	
Fallhöhe: $\frac{h}{r} = \xi_H - \xi_G =$	1,274	1,318	9,12	7,64	1,249	
$\frac{v_h}{r\omega} = \sqrt{2k(\xi_H - \xi_G)} =$	0,804	0,817	2,148	1,967	0,795	
$\frac{v_G}{r\omega} = \cos\psi_e =$	0,5592	0,9916	−0,2022	0,731	0,795	
$\frac{v_S}{r\omega} = \frac{v_h + v_G}{r\omega} =$	1,363	1,809	1,946	2,698	1,590	
Stoßgeschwindigk.: $v_S =$	35,5	47,1	51,2	70,3	41,4	cm/sec
Stoßwucht: $W = \frac{m}{2} v_S^2 =$	1,1	1,99	2,36	4,44	1,54	$p \cdot$ cm
$\sqrt[5]{W} =$	1,02	1,148	1,24	1,45	1,09	$(\text{pcm})^{1/5}$
Höchstspannung: $\sigma_0 =$	125	141	152	178	134	kp/mm²
Stoßhäufigkeit: $\zeta =$	zusammen 1		$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{5}$	1	

Stößt eine Kugel gegen mehrere andere Kugeln, so verteilt sich die Wucht auf mehrere Stoßstellen. Die Spannungen aber nehmen nicht in gleichem Verhältnis ab, da sie sich mit der fünften Wurzel aus der Wucht verändern. Bei zwei Stoßstellen tritt daher z. B. eine nur 12 Proz. kleinere Druckspannung fast doppelt so häufig auf, wie die folgende Entwicklung erkennen läßt.

Schließlich sind bisher nur Vertikalbewegungen der Kugeln betrachtet worden. Wie schon Bachmann zeigte, kann ein Loslösen der Kugeln von den Wänden auch bei horizontalen Schwingungen erfolgen. Diese haben also auch Stoßwirkungen zur Folge mit relativen Stoßgeschwindigkeiten zwischen 0 und $2rw$, also von der gleichen Größenordnung wie die Vertikalstöße.

Im ganzen ergibt sich also ein recht verwickeltes Bild. Doch erkennt man, daß man im wesentlichen zu einer richtigen Abschätzung der Stoßwirkung kommen dürfte, wenn man annimmt, daß sich die ganze Kugelfüllung in einem Haufen bewegt und jede Kugel beim Vertikalstoß nur eine unter ihr liegende Kugel bei jeder Umdrehung einmal trifft, beim Horizontalstoß abwechselnd nur eine Kugel links und eine Kugel rechts bei jeder halben Umdrehung. Als Stoßwucht sei im Mittel die der Resonanzwürfe angenommen. In der folgenden Rechnung ist also vorausgesetzt:

Wirksame Stoßwucht einer Kugel:

$$W = 1{,}54\ \text{pcm}^{3}) = 1510\ \text{erg}, \qquad (3)$$

mittlere Stoßhäufigkeit:

$$\zeta = 3\ \text{Stöße je Umdrehung}. \qquad (3)$$

Die Darstellung geht von der Vorstellung der Vertikalstöße aus.

c) Die Stoßkräfte und Druckspannungen bei Kugeloberfläche ohne zwischenliegendes Mahlgut. Werden zwei elastische Kugeln vom Durchmesser d mit einer Kraft P gegeneinander gedrückt, so bildet sich unter elastischer Abplattung eine kreisförmige Druckfläche vom Halbmesser a. Die in ihr wirkenden Druckspannungen σ, welche zusammen die Kraft P ausüben, sind über die Druckfläche ellipsoidisch verteilt mit dem Höchstwert σ_0 in der Mitte. Infolge der Abplattung findet zugleich eine gegenseitige Annäherung y der Kugelmittelpunkte statt. Zwischen diesen Größen bestehen nach H. Hertz[4]) folgende Beziehungen, wobei für die Porzellankugeln ($d = 11{,}2$ mm) ein Elastizitätsmodul $E = 8000$ kp/mm² und eine Poisson'sche Zahl $\mu = 0{,}22$ angenommen und damit als Federungszahl

$$c = \frac{E}{3(1-\mu^2)d} = 250\ \text{kp/mm}^3$$

eingeführt wird:

$$y = \frac{1}{d}\left(\frac{P}{c}\right)^{2/3};\quad 2a = \left(\frac{P}{c}\right)^{1/3};\quad \sigma_0 = \frac{6}{\pi} c \cdot \left(\frac{P}{c}\right)^{1/3}. \qquad (4)$$

[4]) H. Hertz, ges. Werke Bd. 1 (Leipzig 1895); vgl. auch „Hütte" 16. Aufl., Bd. 1, S. 682.

Daraus folgt zunächst die Formänderungsarbeit

$$A_F = \int_0^y P\,dy = \frac{2}{5}\,\frac{c}{d}\cdot\left(\frac{P}{c}\right)^{5/3},$$

die bei fehlender Dämpfung der Stoßwucht W gleichzusetzen ist, also die Stoßkraft:

$$P_{1,1} = c\left(\frac{2}{5}\,\frac{c}{d}\,W\right)^{3/5} = 5{,}5\,k = 5{,}6\cdot 10^3\ \text{dyn},$$

ferner die Druckkreisfläche:

$$F_D = \pi a^2 = 0{,}0617\ \text{mm}^2, \qquad (5)$$

und die größte Druckspannung:

$$\sigma_0 = 134\ \text{kp/mm}^2 = 136\,\frac{\text{dyn}}{\mu^2}. \qquad (5\,c)$$

Dies gilt bei Stoß einer einzelnen Kugel gegen eine zweite, fest an der Wand liegende. Bei Stoß unmittelbar gegen die Wand ist zwar die Stoßkraft um etwa 15 Proz. größer, die Druckspannung aber um etwa 35 Proz. kleiner. Die wirksameren Stöße finden also zwischen den Kugeln statt.

Liegen in einer Füllung n Kugeln (im vorliegenden Falle bis zu 9 Kugeln) übereinander, so werden die unteren stärker wirken als die oberen. Dies läßt sich überschlagen, wenn man wieder annimmt, daß alle Kugeln genau übereinanderliegend in einem Haufen geworfen und gleichmäßig abgefangen werden. Dann drückt nämlich die ν-te Kugel von oben mit einer Kraft $P_{n\nu} = \nu \cdot P_{n1}$ auf die unter ihr liegende, wobei P_{n1} die Kraft der obersten auf die zweite Kugel ist. Nun ist bei n Kugeln die verfügbare Stoßwucht $n \cdot W$, es ist aber auch an n Stoßstellen Formänderungsarbeit zu leisten.

So folgt

$$n\,W = \sum_{\nu=1}^{n} A_{n\nu} = \sum_{\nu=1}^{n}\left[\frac{2}{5}\,\frac{c}{d}\left(\frac{P_{n\nu}}{c}\right)^{5/3}\right] = \frac{2}{5}\,\frac{c}{d}\left(\frac{P_{n1}}{c}\right)^{5/3}\cdot\sum_{\nu=1}^{n}(\nu^{5/3}),$$

also nach (4)

$$\sigma_0(n,\nu) = \frac{6}{\pi}\,c\left(\frac{P_{n1}}{c}\right)^{2/3}\cdot\nu^{2/3} = \frac{6}{\pi}\,c\left(\frac{5}{2}\,\frac{d}{c}\,\frac{n\,W}{\sum_1^n(\nu^{5/3})}\right)^{2/3}\cdot\nu^{2/3} \qquad (6)$$

Diese Druckspannungen σ_0 sind für die einzelnen Stoßstellen ν der verschiedenen n-fach-Lagen in Tabelle 7 zusammengestellt.

Man erkennt daraus, daß selbst in den 9-fachen Lagen die höchste dieser Spannungen mit $\sigma_{max} = \sigma_0\,(9{,}9) = 141$ kp/mm² um nur 6 Proz. größer ist als die schon in Gl. (5) angegebene Spannung $\sigma_0\,(1{,}1) = 134$ kp/mm². Dagegen sind die Wirkungen unter den oberen Kugeln der Mehrfachlagen wesentlich kleiner.

Tabelle 7. Die größten Druckspannungen σ_0 in kp/mm² für die Stoßstellen ν der verschiedenen n-fach Lagen und ihre Häufigkeit δ_n.

$\nu =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	δ_n
$n = 9$	68	85	98	108	116	123	130	136	141	0,037
8	71	89	101	113	121	128	135	141		0,029
7	74	93	106	117	126	134	141			0,020
6	78	98	112	123	133	140				17
5	82	103	118	130	140					14
4	88	111	127	139						13
3	96	121	139							12
2	109	137								12
1	134									0,011

d) Die Wirkungsfläche der Druckspannungen. In Tabelle 7 ist schließlich die relative Häufigkeit δ_n der verschiedenen Mehrfachlagen angegeben, die sich daraus ergibt, daß die Kugeln ein Segment eines kreiszylindrischen Gefäßes ausfüllen, und die so abgestimmt ist, daß $\sum_{n=1}^{9}(n\cdot\delta_n) = 1$ ist. Dann ist $q\cdot\delta_n$ die Zahl der n-fach-Lagen, wenn q die Gesamtzahl der Kugeln ist.

Nun kommt es noch darauf an, den den verschiedenen Druckspannungen σ zur Verfügung stehenden Anteil der Druckflächen zu bestimmen. An jeder Stoßstelle mit der Druckfläche πa^2 ist wegen der ellipsoidischen Druckverteilung der auf die Spannungen zwischen σ und σ_0 entfallende Flächenanteil

$$F_e = \pi a^2\cdot\left[1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2\right].$$

Nach Gleichung (4) ist

$$\frac{a}{\sigma_0} = \frac{\pi}{12\,c},\ \text{also}\ F_e = \pi a^2 - \frac{\pi^3}{144\,c^2}\cdot\sigma^2.$$

Daraus folgt, daß

$$\frac{dF_e}{d\sigma} = -\frac{\pi^3}{72\,c^2}\cdot\sigma$$

für alle Stoßstellen unabhängig von a und σ_0 ist, solange nur $\sigma_0 \geqq \sigma$ ist. Zur Summierung über alle Stoßstellen ordnet man zunächst die 45 Span-

nungen σ_0 der Tabelle 7 der Größe nach und schreibt nach dieser Ordnung die zugehörigen relativen Häufigkeiten δ_n untereinander. Aus dieser Kolonne von 45 Werten δ_n ist nun die Summe $\sum_{\sigma_0=\sigma}^{\sigma_{max}} \delta_n(\sigma_0)$ der Werte zwischen σ und $\sigma_{max} = 141$ kp/mm² zu bilden. Dann ist für die Gesamtdruckfläche F aller Stoßstellen der q Kugeln zusammen:

$$\frac{dF}{d\sigma} = -\frac{\pi^3}{72\,c^2} \cdot \sigma \cdot q \cdot \sum_{\sigma_0=\sigma}^{\sigma_{max}}{}' \delta_n(\sigma_0). \qquad (7)$$

Die Auswertung ergibt für $\frac{dF}{d\sigma}$ als Funktion von σ die treppenartige Kurve in Fig. 16. Ihre

Fig. 16. Verteilung der Druckfläche F auf die wirksamen Druckspannungen σ.

Integration, von σ_{max} beginnend, liefert in der Kurve $F(\sigma)$ zu jeder Spannung σ den Anteil F der gesamten Druckfläche, der den Spannungen zwischen σ und σ_{max} zur Verfügung steht.

Gegen die Berechnung der Spannungen nach Gleichung (6) könnte man einwenden, daß beim Wurf eine Auflockerung des geworfenen Haufens eintritt und folglich alle Kugeln einzeln auf die unter ihnen liegenden mit der gleichen Wucht $W = 1{,}54$ pcm fallen. Könnte man die unten liegenden Kugeln als eine einzige Masse mit dem Mahlgefäß zusammen betrachten, so würde also an allen Stoßstellen die größte Spannung $\sigma_0 = 134$ kp/cm² gemäß Gleichung (5) auftreten und in Fig. 16 würden $\frac{dF}{d\sigma}$ und F nach den gestrichelten Linien verlaufen. Eine Verschiebung in gleichem Sinne bewirkt, wie man jetzt erkennen kann, die Aufteilung der Stoßwucht einer Kugel auf mehrere Stoßstellen durch Vergrößerung der Fläche bei kleineren Spannungen. Der wahrscheinliche Verlauf wird daher zwischen den ausgezogenen und den gestrichelten Linien in Fig. 16 liegen. Man findet also, daß die höchsten Druckspannungen wegen ihrer geringen Wirkungsfläche kaum nennenswert an der Mahlleistung beteiligt sein können. Da andererseits kleine Spannungen zur Mahlwirkung nicht ausreichen werden, so bleibt als wichtiger Teil der Kurve $F(\sigma)$ ein fast geradliniges Mittelstück, welches angenähert dargestellt werden kann durch

$$F \approx F_0 - F' \cdot \sigma \approx 40\ \text{mm}^2 - 0{,}3\,\frac{\text{mm}^4}{\text{kp}} \cdot \sigma. \qquad (8)$$

Dies gilt zunächst für die Vertikalstöße.

Denkt man sich dieselbe Betrachtung auch für die horizontalen Stöße durchgeführt, so wird man im ganzen einen ähnlichen Verlauf für $F(\sigma)$ finden, obwohl im einzelnen die Werte σ_0 und δ_n in Tabelle 7 andere sein werden. Daher seien auch diese durch Gleichung (8) angenähert. Im ganzen wird aber die Fläche (8) bei jeder Umdrehung der Mühle $\zeta = 3$mal wirksam [Gl. (3)].

6. Die Wirkung der Druckspannungen auf das Mahlgut.

a) Ermittlung der Stoßausbeute. Unter Stoßausbeute werde die bei jedem wirksamen Stoß gespaltene Anzahl von C—C- bzw. C—O-Bindungen der Zellulose verstanden. Als ein Stoß wird dabei jedes Zusammentreffen zwischen zwei Kugeln oder einer Kugel und der Gefäßwand gezählt. Da diese Stöße nach dem vorigen mit sehr verschiedener Stoßwucht stattfinden und auch von Umdrehung zu Umdrehung je nach Wurfart wechseln, weil ferner die Horizontal- und Vertikalstöße etwas verschieden sein werden und weil schließlich im Laufe des Mahlvorganges die Ausbeute der einzelnen Stöße sich wird verändern können[5]) und wegen sonstiger ungleichmäßiger Einflüsse (Änderungen der Kugeloberfläche u. a.)

[5]) Anfangs werden mehr Vorzerkleinerungen ohne Bindungstrennung zu leisten sein.

läßt sich für die Stoßausbeute nur ein Mittelwert für den gesamten Mahlvorgang angeben. Dieser ist

$$\varphi = \frac{Z}{S} = \frac{\text{Zahl der gesprengten Bindungen}}{\text{Zahl der Stöße}}.$$

Die Zahl der Stöße beträgt z. B. für eine Mahldauer von $T = 300$ min bei einer Drehgeschwindigkeit der Schwingwelle von $\omega = 1420$ Umdrehungen/min und einer mittleren Häufigkeit von $\zeta = 3$ Stößen je Umdrehung und Kugel bei einer Kugelzahl von $q = 587$ Kugeln

$$S = \zeta \cdot \omega \cdot T \cdot q = 3 \cdot 1420 \cdot 300 \cdot 587 = 7{,}51 \cdot 10^8.$$

Die Zahl der gesprengten Bindungen ergibt sich (nach Tabelle 6, I. Teil) bei einer eingewogenen Mahlgutmenge von 5 g mit $N = 2{,}63 \cdot 10^{19}$ Molekülen aus dem in 300 Minuten gefundenen Abfall von $[\eta]_0 = 3{,}27$ auf $[\eta]_t = 1{,}53$ zu:

$$Z = Z_m \cdot N = \left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]_t} - 1\right) \cdot N = 1{,}14 \cdot 2{,}63 \cdot 10^{19} = 3 \cdot 10^{19} \text{ Sprengungen.}$$

Daraus folgt als mittlere Stoßausbeute

$$\varphi = \frac{Z}{S} \approx 4{,}0 \cdot 10^{10} \text{ Trennungen je Stoß}^{5a}). \quad (9)$$

Man könnte geneigt sein, diese Zahl mit der bekannten Quantenausbeute bei photochemischen Reaktionen zu vergleichen. Selbst bei Reaktionen mit den höchsten Quantenausbeuten, wie z. B. bei der Chlor-Knallgas-Reaktion, wird nur eine Quantenausbeute von $\varphi = 4{,}2 \cdot 10^6$ erreicht, also ein sehr viel geringerer Wert. Es muß aber bemerkt werden, daß für einen solchen Vergleich die Grundlage fehlt, weil es nicht möglich ist, einen Stoß in Quantenmaßen zu werten.

b) Energiebilanz. Es ergibt sich auf Grund der bekannten chemischen Trennungsarbeit für C—C- bzw. C—O-Bindungen 70 kcal/Mol $= 293 \cdot 10^{10}$ erg/Mol, also für eine Trennung in einem Molekül

$$A_0 = \frac{293 \cdot 10^{10} \text{ erg/Mol}}{6{,}05 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle/Mol}} = 4{,}85 \cdot 10^{-12} \text{ erg/Trennung.}$$

Bei jedem wirksamen Stoß wird also zur Trennung eine Arbeit

$$A_T = A_0 \cdot \varphi = 4{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 4{,}0 \cdot 10^{10} \text{ erg/Stoß} = \mathbf{0{,}194} \text{ erg/Stoß}$$

benötigt.

Dem steht eine Stoßwucht von $W = \mathbf{1510}$ erg je Stoß als verfügbar gegenüber[6]).

Daraus geht hervor, daß nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der verfügbaren Energie $\left(\text{etwa } \frac{A_T}{W} = 1{,}28 \cdot 10^{-4} = 0{,}0128 \text{ Proz.}\right)$ als unmittelbare Trennungsarbeit benötigt wird. Ein weiterer Teil wird zur elastischen Formänderung der Kugeln, der Gefäßwand und des Mahlgutes aufgewendet, der bei der nachfolgenden Entspannung im dämpfenden Mahlgut in Wärme übergeht. Der Rest der verfügbaren Energie dient zu bleibenden Formänderungen und zur Zerkleinerung des Mahlgutes ohne C—C- und C—O-Trennungen durch Überwindung van der Waals'scher Kräfte.

Vom energetischen Standpunkt aus bietet also das Auftreten zahlreicher C—C- und C—O-Trennungen keine Überraschung. Damit ist aber noch nichts darüber ausgesagt, ob die zur Verfügung stehende Energie in der Lage ist, solche Druckspannungen zu erzeugen, die zur Bindungstrennung ausreichen, und wie hinreichende Druckspannungen gegebenenfalls zustande kommen können.

Bevor dieses im einzelnen erörtert wird, bedarf Gl. (8) noch einer Korrektur.

Die Druckspannungsberechnung und Gleichung (8) waren aus der Annahme gewonnen, daß die gesamte Stoßwucht in elastische Formänderungsarbeit umgesetzt wird [Gl. (5)]. Man kann nachträglich berücksichtigen, daß nur ein Bruchteil $W_{el} = \eta \cdot W$ der Stoßenergie elastisch verfügbar wird. Damit ändern sich die Druckspannungen nach Gleichung (6) auf das $\eta^{1/6}$-fache, und ebenso $\frac{dF}{d\sigma}$ in (7). Also ist Gleichung (8) zu ersetzen durch

$$F = F_0 \cdot \eta^{5/6} - F' \cdot \eta^{1/6} \cdot \sigma = F_1 - F_1' \cdot \sigma. \quad (10)$$

Schätzt man, daß etwa nur $\eta = \frac{1}{3}$ der verfügbaren Energie zur elastischen Druckerzeugung Anwendung findet, so wird wegen $\left(\frac{1}{3}\right)^{1/6} = 0{,}805$

$$F = 26 \text{ mm}^2 - 0{,}24 \frac{\text{mm}^4}{\text{kp}} \cdot \sigma. \quad (10a)$$

c) Atomkräfte und Druckspannungen. Aus der schon erwähnten Trennungsarbeit von $A_0 = 4{,}85 \cdot 10^{-12}$ erg je Trennung ergibt sich unter Berücksichtigung des von de Boer[7]) [in Verfeinerung eines Ansatzes von H. Mark[8])] für den molekularen Zerreißvorgang aus der Potentialkurve er-

[5a]) Diese Trennungen erfolgen in schätzungsweise $2 \cdot 10^{-5}$ Sekunden.

[6]) Das ergibt einen inneren Leistungsbedarf der Mühle von

$$L = W \cdot q \cdot \zeta \cdot \omega = 1510 \cdot 587 \cdot 3 \cdot \frac{1420}{60} \frac{\text{erg}}{\text{sec}} = 6{,}28 \text{ Watt.}$$

[7]) J. H. De Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1935).

[8]) H. Mark, Melliands Textilber. **10**, 695 (1929); Physik u. Chemie d. Zellulose (Berlin 1932), 61.

mittelten Trennungsweges von 0,68 Å als mittlere Kraft für ein Molekül $4{,}85 \cdot 10^{-12}/0{,}68 \cdot 10^{-8} = 7{,}14 \cdot 10^{-4}$ dyn. Nimmt man sinusförmiges Ansteigen der Kraft mit dem Wege an, so ergibt sich als Zerreißkraft:

$$P_M = \frac{\pi}{2} \cdot 7{,}14 \cdot 10^{-4}\ \text{dyn} \approx 10^{-3}\ \text{dyn} \approx 10^{-9}\ \text{kp}.$$

Aus den Gitterkonstanten der Zellulose ergibt sich als Grundfläche für ein Molekül

$$f_M = 4 \cdot 8\ \text{Å}^2 = 0{,}32 \cdot 10^{-12}\ \text{mm}^2,$$

und daraus die Trennspannung

$$\sigma_T = \frac{P_M}{f_M} \approx 3100\ \text{kp/mm}^2.$$

Mit dieser Trennspannung sind die zwischen den Kugeln beim Stoß auftretenden Druckspannungen zu vergleichen, deren größte sich nach Gl. (10a) zu $\sigma_{max} = 108$ kp/mm² ergibt. Diese beträgt also nur $\frac{1}{29}$ der erforderlichen Trennspannung $\sigma_T = 3100$ kp/mm². Danach hat es zunächst den Anschein, als ob die zur Verfügung stehenden Druckspannungen bei weitem nicht ausreichen, um Bindungstrennungen zu bewirken. Dieser Eindruck wird noch verstärkt, wenn man bedenkt, daß der Druckspannung $\sigma_{max} = 108$ kp/mm² nach Gl. (10a) keine Wirkungsfläche zukommt ($F = 0$). Da aber zur Erzielung einer Stoßausbeute eine endliche Wirkungsfläche vorausgesetzt werden muß, so müßten zur Erklärung der beobachteten Mahlwirkung in erster Linie noch kleinere Spannungen herangezogen werden.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß solche Spannungen von etwa 100 kp/mm² zur Vorzerkleinerung der Fasern, zur Trennung der Micellen und der Grundfibrillen voneinander durch Überwindung van der Waals'scher Kräfte und zu etwaiger plastischer Verformung des Mahlgutes gut ausreichen. Dagegen scheint eine wesentliche Diskrepanz zwischen den verfügbaren Druckspannungen und der erforderlichen Trennspannung für chemische Bindungen zu bestehen.

Zur Lösung dieser Diskrepanz können verschiedene Möglichkeiten ins Auge gefaßt werden. Man könnte zunächst daran denken, daß bei den hochmolekularen Stoffen molekulare Schwingungen auftreten, deren Spannungen sich den Druckspannungen überlagern, so daß resultierend die erforderliche Trennspannung erreicht wird. Eine derartige kinetisch-statistische Betrachtungsweise erscheint aber wegen des festgestellten Fehlens eines Temperatureinflusses bei der Mahlwirkung zunächst wenig naheliegend.

Weiterhin ist in Betracht zu ziehen, daß bei der Trennung im Mahlvorgang nicht unmittelbar eine reine Zerreißbeanspruchung vorliegt, sondern daß die Druckspannungen durch Wirkung auf irgendwie geformte und gelagerte Brocken in diesen Biege- oder Knickwirkungen hervorrufen, durch welche örtlich wesentlich höhere Zugspannungen entstehen können. In gleicher Weise könnte man Scherbeanspruchungen durch Reibungswirkung bei nicht zentralem Stoß oder bei rotierenden Kugeln ins Auge fassen. Für die Durchführung einer solchen Betrachtungsweise fehlt zur Zeit aber noch jede Grundlage.

Ein gangbarer Weg bietet sich zunächst dadurch, daß sich durch gewisse Annahmen über die Verteilung des Mahlgutes auf den Kugeloberflächen örtliche Steigerungen der Druckspannungen bis zur Höhe der Trennspannungen begründen lassen, die zur Erzielung der Mahlausbeute unmittelbar unter Wirkung der Druckspannungen hinreichen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die für den Zerreißvorgang gültige Trennspannung auch als Bruchspannung für Trennungen unter Druckwirkung maßgebend ist.

d) Spannungskonzentration durch diskontinuierliche Belegung der Druckflächen. Es sei angenommen, daß das Mahlgut nach hinreichender Vorzerkleinerung in kleinen Brocken vorliegt, die ungefähr gleiche Höhe B haben und in im wesentlichen gleichmäßiger Verteilung in die Druckfläche zwischen die Kugeln geraten, ohne diese dicht zu belegen. Die Belegungsdichte sei α, so daß die an einer Druckfläche liegenden Brocken insgesamt nur eine wirksame Fläche von $F_w = \alpha \cdot F$ bieten[9]). Eine über F verteilte Spannung σ muß also, an dem Brocken konzentriert, zu einer wirksamen Spannung $\sigma_w = \frac{\sigma}{\alpha}$ führen. So können bei geringer Belegungsdichte α die wirksamen Spannungen die Bruchspannung σ_T überschreiten, und die wirksame Fläche ergibt sich aus der Bedingung, daß in Gleichung (10) die Spannung gerade den Wert $\sigma = \alpha\sigma_T$ erreicht, also

$$F_w = \alpha \cdot F = \alpha(F_1 - F_1' \cdot \sigma_T \cdot \alpha) = (26\alpha - 744\alpha^2)\ \text{mm}^2. \quad (11)$$

Man erkennt, daß die wirksame Fläche bei $\alpha_a = \frac{26}{1488} = 0{,}0175$ ein Maximum von $F_{Wmax} = 0{,}227$ mm² besitzt, während bei $\alpha_g \geq 0{,}035$ schon keine Fläche F_w mehr vorhanden sein könnte. Wirksame Flächen von $F_w > 0{,}2$ mm² sind bei Belegungsdichten von $0{,}012 < \alpha < 0{,}023$

[9]) Zur Vereinfachung der rechnerischen Durchführung wird für die Brocken prismatische Form angenommen.

möglich, also in sehr weiten Grenzen. In allen Fällen müssen aber die Belegungsdichten sehr klein sein, wenn man den großen Unterschied zwischen den Druckspannungen σ und der Bruchspannung σ_T mit dieser Vorstellung erklären will. Gegen die Annahme so kleiner Belegungsdichten bestehen aber keine Bedenken, weil eine Füllung mit z. B. 5 g Mahlgut nur etwa 5 Proz. des Hohlraumes zwischen den Kugeln selbst bei dichtester Kugelpackung ausmacht.

Ausgehend von einer wirksamen Fläche $F_W = 0{,}2$ mm² kann man nun auch die dazu notwendige Brockendicke B abschätzen. Man bedarf dazu allerdings einer Annahme über die Zahl der Bindungstrennungen, die bei jedem Stoß alle in dieser wirksamen Fläche liegenden Moleküle erfahren. Es sei im Mittel je Molekül eine Bindungstrennung angenommen[9a]). Damit gibt das Produkt aus Stoßausbeute und Kugelzahl $(\varphi \cdot q)$ die Zahl der Moleküle der Brocken in der wirksamen Fläche an. Haben die Moleküle bei $4 \cdot 8$ Å² Querschnitt eine mittlere Länge von etwa 3400 Å (entsprechend $[\eta] = 3{,}27$ für die verwendete Ausgangszellulose), so ergibt sich das Volumen der Brocken mit der Fläche F_w zu

$$V_w = F_w \cdot B = \varphi \cdot q \cdot 4 \cdot 8 \cdot 3400 \text{ Å}^3 = 2{,}54 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3,$$

also die Brockendicke $B = 0{,}0127$ mm $= 12{,}7\ \mu$.

e) Die Rückwirkung des Mahlgutes auf die Druckspannungen. Nachdem so eine Vorstellung gewonnen ist, mit der sich die beobachtete Zerkleinerung quantitativ verfolgen läßt, bedarf die Durchführung noch einer wesentlichen Ergänzung. Denn es ist einleuchtend und wird durch die folgende Rechnung bestätigt, daß die Größe der Druckkräfte, der Druckflächen und der Spannungen wegen des zwischenliegenden Mahlgutes andere Werte annimmt, als sie sich oben aus der für glatte Kugeloberflächen aufgestellten Gleichung (4) ergeben. Die Wirkung des Mahlgutes kann durch eine *Drucktheorie zweier elastischer Kugeln mit elastischer Zwischenschicht* erfaßt werden, deren Entwicklung im Anhang wiedergegeben ist.

Für die Anwendung dieser Theorie auf die vorliegenden Versuche ist eine Annahme über das Elastizitätsmaß der Zellulosebrocken erforderlich. Für die Rechnung ist es notwendig, einen Wert anzunehmen, der größer als σ_T ist, er sei $E_B = 4000$ kp/mm²[9b]).

Da die neue Theorie den Arbeitsbedarf für die Formänderung des Mahlgutes im wesentlichen mit in Rechnung stellt, kann nun auch die Abschätzung der Gleichung (10a), daß nur $^1/_3$ der verfügbaren Energie zur elastischen Druckerzeugung Anwendung findet, durch eine besser gesicherte Annahme ersetzt werden. Es sei der Anteil der Stoßwucht, der zur Verformung der Kugeln und der dazwischenliegenden Brocken aufgewendet wird, auf $\eta = 0{,}8$ geschätzt. Im übrigen werden dieselben durch die Versuche gegebenen Bedingungen, wie oben, angenommen.

Damit ergibt sich der in Fig. 17 und 18 dargestellte Zusammenhang, wobei p die aus der verbesserten Theorie berechnete Druckspannung (früher σ) bedeutet. Fig. 17 zeigt, welche Brokkenhöhen B bei gegebener Belegungsdichte α vorhanden sein müssen, damit gerade die gefundene Stoßausbeute zustande kommt, und welcher Höchstdruck p_0 dabei auftritt. Die Rechnung ergibt zunächst zu jedem Höchstdruck p_0 zwei Belegungsdichten $\alpha = \frac{p_{min}}{T}$, wobei der Druck $p_{min} = \alpha \sigma_T < p_0$ am Rande des Teiles der Druckfläche wirkt, in dem die Bruchspannung σ_T erreicht wird. Die Belegungsdichten α_1 und α_2 erfüllen also beide die Bruchbedingung $\alpha < \alpha_0 = \frac{p_0}{\sigma_T}$ (siehe Fig. 17). Andererseits muß auch die Elastizitätsbedingung erfüllt sein, daß nicht nur $\sigma_T < E_B$, sondern auch in der Druckflächenmitte $\frac{p_0}{\alpha} < E_B$ ist, also $\alpha > \alpha_E = \frac{p_0}{E_B}$. Damit sind die Belegungsdichten auch nach unten begrenzt und als mögliche Lösungen bleiben, wie Fig. 17 zeigt, nur die Werte α_1, B_1 und auch diese nur, soweit $p_0 < 50$ kp/mm² bleibt. Die Belegung α kommt also dem Höchstwert α_0 nahe, d. h. die Trennungen beschränken sich auf einen kleinen Kern der Gesamtdruckfläche, der dafür verhältnismäßig dicht und mit großen Brocken belegt sein muß.

Fig. 18 zeigt die jeweils zugehörigen Größen in der Druckfläche [$2a$ = Durchmesser, D = Druckkraft, β = Verhältnis der Eindrükkung zur Kalottenhöhe[10])] und das Verhältnis $A_B : A_K$ der Arbeiten, die zur Formänderung der

9a) Diese Annahme stellt selbstverständlich nur eine erste Näherung dar; große Moleküle dürften mehr Bindungstrennungen erfahren als kleine.

9b) K. H. Meyer und W. Lotmar [Helv. chim. acta **19**, 68 (1936)] haben für natürliche, weitgehend orientierte Fasern einen Höchstwert des Elastizitätsmoduls von 11000 kg/mm² gefunden. Für die verwendeten technisch gebleichten, luftfeuchten Ramiefasern dürfte der oben angenommene kleinere Wert zutreffen.

10) Vgl. Nachtrag S. 301.

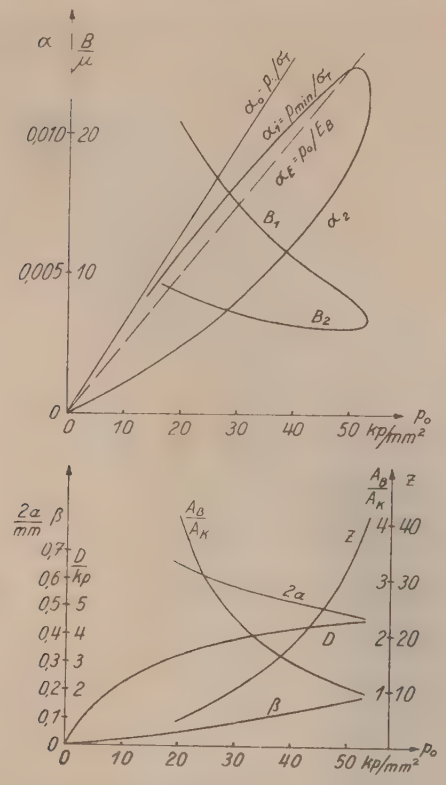


Fig. 17 und 18. Ergebnisse der Berechnung.
Fig. 17 (oben): Brockenhöhe B, die bei der Belegungsdichte α zur Erzielung der gemessenen Stoßausbeute φ notwendig ist in Abhängigkeit von der größten Druckspannung p_0.
Fig. 18 (unten): Druckkraft D, Druckflächendurchmesser ($2a$), Eindrückungsverhältnis β, Verhältnis des Arbeitsbedarfes der Brocken und der Kugeln A_B/A_K und Zahl z der Brocken in der Druckfläche bei der Höchstdruckspannung p_0 unter den in Fig. 17 gegebenen Bedingungen.

Brocken und der Kugeln gebraucht werden. Ferner ist die Anzahl z der Brocken angegeben, die in einer zwischen zwei Kugeln sich bildenden Druckfläche von der Größe $F_D = \pi a^2$ liegen. Von dieser Fläche beansprucht ein Brocken (bei Annahme ungefähr würfelförmiger Brocken) einen Teil B^2/α; also ergibt sich die Brockenzahl zu

$$z = \frac{\pi a^2 \alpha}{B^2}.$$

Die Bedeutung dieser Zahl z liegt darin, daß sie ein Urteil darüber ermöglicht, ob es bei der schwachen Belegung der Druckflächen mit Brocken noch zulässig ist, die Wirkung der diskontinuierlich verteilten Belastung auf die Kugeln näherungsweise nach der Hertz'schen Theorie der kontinuierlichen Spannungsverteilung zu berechnen. Bei Zahlen $z < 20$ (also $p_0 < 42$ kp/mm² nach Fig. 18) wird man hier Bedenken tragen müssen.

Da andererseits wegen $\alpha < \alpha_E$ die Grenze $p_0 < 50$ kp/mm² gegeben war, so bleibt nur ein enges Gebiet, über das die Rechnung eine quantitative Abschätzung zuläßt. Diese ist gekennzeichnet durch die Werte:

$p_0 = 45$ kp/mm²; $\alpha = 0{,}0116$; $p_{min} = \alpha\sigma_T = 36$ kp/mm²
$B = 9{,}8\,\mu$; $z = 24$; $F_D = \pi a^2 = 0{,}196$ mm²
$D = 4{,}4$ kp; $A_B/A_K = 1{,}3$; $F_W = \alpha q F_D = 1{,}33$ mm².

Der Vergleich mit der obigen Überschlagsrechnung ohne Beachtung der Mahlgutrückwirkung läßt den erwarteten großen Unterschied der Ergebnisse erkennen: Die wirksame Druckfläche F_W ist fast 7mal so groß geworden, die größte Druckspannung p_0 dagegen erreicht bei weitem nicht den früheren[11]) Wert $\frac{4}{3}\sigma_0 = \frac{4}{3} \cdot 134 = 179$ kp/mm². Daher ist die Brockengröße nur wenig geringer; für die Brockenzahl z aber hätte die frühere Rechnung den untragbar kleinen Wert 2,6 ergeben. Damit ist die Notwendigkeit der genaueren Rechnung erwiesen, die auch aus dem Verhältnis $A_B : A_K = 1{,}3$ hervorgeht, welches bestätigt, daß der größte Teil der Stoßenergie vom Mahlgut verbraucht wird.

f) Ergebnis und weitere Folgerungen. Als wesentliches Ergebnis der Berechnung ist hervorzuheben, daß es möglich ist, die gefundene Stoßausbeute mit dem Auftreten von Druckspannungen in Einklang zu bringen, die die erforderliche Trennspannung erreichen. Die dazu erforderliche Brockengröße und Belegungsdichte sind noch Gegenstand weiterer Untersuchungen. Im ganzen aber erscheint der Befund gesichert, daß es vom Standpunkt der Mechanik aus als quantitativ gerechtfertigt erscheint anzunehmen, daß die im Stoß entstehenden Druckspannungen zu einer Zertrümmerung der Moleküle führen können.

Während bisher als Ursache der wirksamen Spannungskonzentration die diskontinuierliche Belegung der Druckflächen mit Mahlgutbrocken angesehen wurde, lassen sich in gleicher Weise Rauhigkeitserhebungen in den Kugeloberflächen als Ursache annehmen (Fig. 19). Man muß dann eine den Brocken ähnliche Größenordnung der Erhebungen fordern, vor allem aber muß die Zahl z der Erhebungen in der Druckfläche groß genug sein. Bei $z = 24$ und $f_D = 0{,}196$ mm²

[11]) Der Faktor 4/3 ergibt sich aus dem Ersatz der ellipsoidischen Druckverteilung durch eine paraboloidische (vgl. Anhang S. 301).

würden 121 Erhebungen im mm² sein müssen, d. h. die Erhebungen dürften höchstens 0,09 mm Abstand voneinander haben.

Fig. 19. Oberfläche[n] [d]er verwendeten Porzellankugeln nach längere[m] Gebrauch, Auflicht-Mikrophotographie.

Es liegt im Sinne der hier entwickelten Vorstellung, die Erhöhung der Stoßausbeute durch Bildung von Mahlabrieb durch folgende Überlegung zu erklären. Mit dem Mahlgut geraten die Abriebkörner (vgl. die elektronenmikroskopische Aufnahme in Fig. 20) in die Druckflächen zwischen die Kugeln und bilden hier ein Höckergitter, über welches das Mahlgut gestreut wird. Die Druckspannungen werden sich dabei wesentlich auf die Stellen konzentrieren, an denen Mahlgut

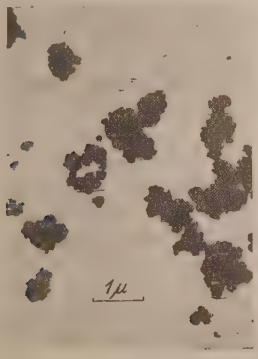


Fig. 20. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Porzellanabriebes (Originalvergrößerung 7000:1).

über einem Abriebteilchen liegt. Durch Zugabe anders geformter harter Zusätze feiner Körnung bei der Vermahlung wird zu entscheiden sein, ob neben dieser Wirkung noch andere Einflüsse, wie Schneid-, Scherwirkung usw., in Betracht zu ziehen sind.

7. Vergleich des Zellulose-Abbaus mit dem von Polystyrol in der Schwingmühle.

Nachdem sich in den vorangehenden Abschnitten ergeben hat, daß die bei Zellulose beobachtete Erscheinung der Bindungstrennung durch mechanische Einflüsse einer theoretischen Behandlung zugänglich ist, wurden die Versuche auch auf künstliche Hochpolymere übertragen und hierfür zunächst Polystyrol herangezogen.

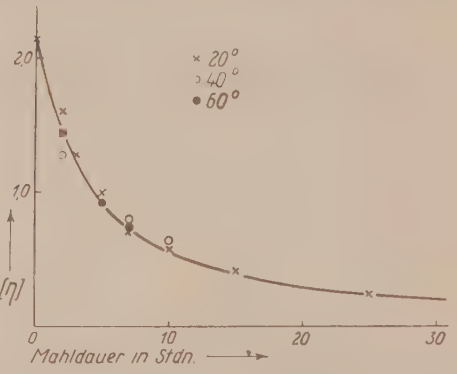


Fig. 21. [η] von Polystyrol in Benzollösungen in Abhängigkeit von der Mahldauer bei verschiedenen Temperaturen.

Fig. 21 zeigt den Viskositätsabfall bei der Mahlung von Polystyrol in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur (20, 40 und 60° C); dabei sind die angegebenen Viskositäten Limes-Werte für $c \to 0$, extrapoliert aus jeweils 3 [η]-Werten bei 0,25-, 0,50- und 1,0proz. Benzollösungen des Polystyrols. Die Größenordnung des Viskositätsabfalles sowie die Stoßausbeute sind danach von derselben Größenordnung wie bei Zellulose (vgl. Tabelle 8). Wie bei Zellulose wird auch bei Polystyrol Temperaturunabhängigkeit der Mahlreaktion gefunden, wie durch die übereinstimmenden Viskositätswerte bei 20, 40 und 60° aus Fig. 21 ersichtlich wird. Der bei der Zellulosemahlung aufgefundene störende Einfluß des mit wachsender Temperatur zunehmenden Abriebs wurde bei Polystyrol durch Mahlung mit V_2A-Kugeln[12]) ausgeschaltet, deren Abrieb gering ist.

[12]) Durch vergleichende Versuche ist festgestellt worden, daß der Viskositätsabfall (Zellulose) vom Kugelmaterial nur wenig abhängig ist.

Tabelle 8. Stoßausbeute φ bei der Schwingmahlung von Zellulose im Vergleich mit Polystyrol (Mahlgut 5 g, Mahltemperatur 20°).

Substanz	Mahldauer in Stunden	$[\eta]$	Z_m	Z	φ	
Zellulose	3	1,90	0,72	$1{,}90 \cdot 10^{19}$	$4{,}2 \cdot 10^{10}$	$[\eta]_0 = 3{,}27$ in Kupferoxydammoniak
	5	1,53	$1{,}13_5$	$2{,}99 \cdot 10^{19}$	$4{,}0 \cdot 10^{10}$	
	8	1,10	1,97	$5{,}20 \cdot 10^{19}$	$4{,}3 \cdot 10^{10}$	
Polystyrol	3	1,28	0,67	$4{,}8 \cdot 10^{18}$	$1{,}1 \cdot 10^{10}$	$[\eta]_0 = 2{,}14$ in Benzol, $K_m \sim 0{,}60 \cdot 10^{-4}$; Polymerisationstemperatur zwischen 60 u. 100°
	5	0,96	1,23	$8{,}8 \cdot 10^{18}$	$1{,}2 \cdot 10^{10}$	
	8	0,69	2,10	$1{,}5 \cdot 10^{19}$	$1{,}3 \cdot 10^{10}$	

Dem Viskositätsabfall bei der Vermahlung des Polystyrols entspricht eine Teilchenverkleinerung, wie durch osmotische Messung an zwei Mahlpräparaten im Vergleich mit dem Ausgangspräparat festgestellt wurde (Tabelle 9).

Tabelle 9. Osmotisch bestimmte Teilchengröße (Molekulargewicht) von Polystyrol in Benzol nach der Schwingmahlung; P = osmotischer Druck, c = Konz., M = Molekulargewicht.

Mahldauer in Stunden	P/c	M
0	0,040	455 000
8	0,080	230 000
16	0,110	165 000

Die Untersuchung an Polystyrol zeigt, daß der Mahlvorgang bei einem künstlichen Hochpolymeren in ähnlicher Weise wie bei Zellulose verläuft und daß daher die bei der Mahlung von Zellulose näher begründete Betrachtungsweise auch für künstliche Hochpolymere Gültigkeit hat.

8. Schlußbetrachtung und allgemeine Folgerungen.

Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, daß bei der Schwingmahlung von Hochpolymeren, insbesondere Zellulose und Polystyrol, sowohl mechanische als auch chemische Wirkungen auftreten, von denen die chemischen Wirkungen besonders in einem starken Viskositätsabfall bzw. einer osmotisch bestimmten Teilchenverkleinerung zum Ausdruck kommen. Durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Mahlreaktion ergibt sich, daß die Aktivierungswärme der Mahlreaktion praktisch Null ist, woraus hervorgeht, daß diese Wirkung nicht auf sekundäre Einflüsse, wie Hydrolyse, Oxydation oder thermische Zersetzung[12a]), zurückzuführen ist, sondern daß ein spezifisch mechanischer Anregungsvorgang zugrunde liegt. Die Bedeutung dieser Feststellung sei durch folgende Ausführungen noch näher erläutert.

Die Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperaturerhöhung ist darauf zurückzuführen, daß die Temperaturerhöhung zu einer Vergrößerung der mittleren Translationsenergie bzw. zu einer Vergrößerung der Schwingungsenergie der Moleküle führt, welche beim Erreichen einer gewissen Größe die chemische Reaktion auslöst. Es ist also hier zwischen die thermische Ursache (Temperaturerhöhung) und die chemische Wirkung der mechanische Schwingungsvorgang gestellt. Die festgestellte Temperaturunabhängigkeit der Mahlreaktion bei Zellulose und Polystyrol zeigt, daß es möglich ist, die kinetische Energie sich stoßender Körper, z. B. von Kugeln, unmittelbar in Schwingungsenergie hochmolekularer Moleküle zu übertragen, wobei angenommen wird, daß diese Moleküle nur in einzelnen Bezirken angeregt werden. Es wäre gedanklich ein Umweg, die daraus erfolgenden Molekül- oder Atomschwingungen erst als „lokale Erhitzung“[13]) aufzufassen und diese dann wieder rückwärts als Molekül- oder Atomschwingungen zu deuten, um mit dieser die chemische Veränderung zu erklären. Es ist vielmehr die mechanische Anregung als unmittelbare Ursache der Schwingungsvorgänge anzusehen, die zur chemischen Umsetzung führen.

In diesem Sinne ist es bedeutungsvoll, daß mit der entwickelten theoretischen Vorstellung gezeigt werden konnte, daß die beim Stoßvorgang entstehenden Druckspannungen wirklich hinreichen, um Wirkungen von der Größenordnung der Trennspannung zu erzielen.

Wenn zunächst auch die höchsten in der Schwingmühle verfügbaren Druckspannungen

[12a]) Inzwischen durchgeführte Versuche an Zellulosefasern haben ergeben, daß auch der Abbau beim Erhitzen von fester Zellulose bei Luftgegenwart einen großen Temperaturkoeffizienten hat (Aktivierungswärme etwa 19 kcal/Mol).

[13]) Vgl. K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann, Z. physik. Chem. 49, 81 (1941).

sehr erheblich kleiner zu sein scheinen als die molekulartheoretisch erforderlichen Trennspannungen von C—C- bzw. C—O-Bindungen der gemahlenen Substanzen, so kann doch gezeigt werden, daß sich diese Diskrepanz durch eine einfache Überlegung überbrücken läßt. Nimmt man an, daß die Druckfläche zwischen den Kugeln nur zu einem kleinen Bruchteil diskontinuierlich mit Mahlgut belegt wird, so ergibt sich ohne Zwang die Folgerung, daß an den Belegungsstellen eine Konzentration der Druckkräfte auftritt, wodurch die im Mahlgut entstehenden Spannungen bis zur Höhe der erforderlichen Trennspannung gesteigert werden.

Der vorliegenden Untersuchung dürfte für die makromolekulare Chemie ein weit über den Rahmen des Mahlvorganges bei Zellulose und Polystyrol hinausgehendes Interesse zukommen, indem auch andere mechanische Einflüsse z. B. beim Walzen von Kautschuk nunmehr einer ähnlichen Behandlungsweise zugänglich sein dürften.

Anhang.

Drucktheorie zweier elastischer Kugeln mit elastischer Zwischenschicht und ihre Anwendung auf den Mahlvorgang.

Von Hans Fromm, Danzig.

In den Gl. (4) (S. 292) der vorangehenden Ausführungen wurden als Grundlage für die weiteren Ausführungen die Ergebnisse der Hertzschen Drucktheorie für den Druck zweier Kugeln gleichen Durchmessers gewählt, deren Oberflächen die ideale Kugelgestalt erfüllen und nicht durch eine Zwischenschicht von Mahlgut getrennt sind. Aus diesen Ergebnissen wird im folgenden eine Näherungstheorie für den Druck zweier Kugeln mit elastischer Zwischenschicht entwickelt. Dabei wird von der Überlegung Gebrauch gemacht, daß zur Ausbildung einer Druckfläche gleicher Größe die in ihr übertragenen Druckspannungen bei Vorhandensein einer elastischen Zwischenschicht kleiner sein müssen als bei unmittelbarer Berührung der Kugeln. Das gleiche gilt für die Druckkräfte als resultierende Wirkung der Spannungen. Aus dem Vergleich der Zustände bei gleichen Druckflächen in den beiden verschiedenen Fällen kann die Theorie des Druckes mit elastischer Zwischenschicht aus der bekannten Hertz'schen Lösung für unmittelbare Berührung abgeleitet werden, wenn man näherungsweise die ellipsoidische Hertz'sche Druckverteilung durch eine paraboloidische ersetzt und sich die Zwischenschicht aus sich gegenseitig nicht beeinflussenden zylindrischen Säulen bestehend denkt, wie es der „Brocken"vorstellung der hier bezweckten Anwendung entspricht.

Ohne Zwischenschicht ist die Druckfläche aus Symmetriegründen eine ebene Kreisfläche, deren Durchmesser 2a aus Gl. (4) folgt. Eine anfänglich ebene elastische Zwischenschicht aber kann nicht eben bleiben, da die Druckspannungen in der Mitte der Druckfläche am größten sind. Bei gleichem Durchmesser ($2a$) wird also die Eindrückung der Kugel gegenüber der Randlinie an beliebiger Stelle statt w nur βw sein, während die Zwischenschicht hier um $(1-\beta)w$ eingedrückt wird (Fig. 22).

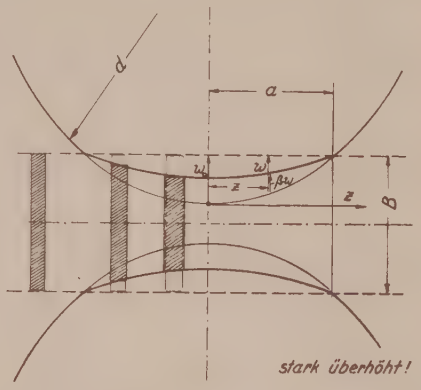


Fig. 22. Druckflächen zweier Kugeln mit elastischer Zwischenschicht.

Bei der Kleinheit der Druckfläche kann man w als Kalottenhöhen paraboloidisch verteilt ansehen. Der Höchstwert ist $w_0 = \frac{a^2}{d}$.

Nimmt man dazu an Stelle der ellipsoidischen Spannungsverteilung σ in der Druckfläche eine paraboloidische Verteilung σ' mit dem Höchstwert $\sigma'_0 = \frac{4}{3}\sigma_0$ an der Eindrückung w_0 an, was näherungsweise zulässig ist, so besteht also die Proportionalität

$$\frac{\sigma'}{w} = \frac{\sigma_0'}{w_0} = \frac{4}{3}\frac{\sigma_0}{w_0} = \frac{4}{3}\,d\,\frac{\sigma_0}{a^2}. \qquad (12)$$

Daraus folgt nun, daß bei Zwischenlage einer elastischen Schicht das Verhältnis β über die ganze Druckfläche konstant sein muß. Bei Verkleinerung aller Druckspannungen auf $p = \beta \cdot \sigma'$ in gleichem Verhältnis[14]) werden nämlich auch alle Eindrückungen auf βw vermindert, also wieder paraboloidisch verteilt sein. Dieselbe Verteilung gilt also für die Eindrückung $(1-\beta)w$ der Zwischenschicht, und stellt man sich diese

[14]) bei unverändertem Druckkreisdurchmesser 2a!

wieder aus Brocken von der Höhe B in der Belegungsdichte α bei einem Elastizitätsmaß E_B vor, so ergibt sich hier die Druckspannung

$$p = \alpha E_B \frac{2(1-\beta)w}{B}$$

auch paraboloidisch, so daß alles zusammenpaßt, wenn wieder $p = \beta \cdot \sigma'$ ist. So folgt mit Gl. (12):

$$\frac{p}{\beta w} = \frac{p_0 d}{\beta a^2} = \frac{4}{3} d \frac{\sigma_0}{a^2} = 2 E_B \frac{1-\beta}{\beta} \frac{\alpha}{B}. \quad (13)$$

Beachtet man ferner, daß mit den Spannungen auch die gesamte Druckkraft auf $D = \beta P$ und die elastische Formänderungsarbeit der Kugeln auf $A_K = \beta^2 A_F$ zurückgeht, so gehen die Gl. (4) über in:

$$2a = \left(\frac{D}{\beta c}\right)^{1/3}; \; p_0 = \beta \sigma_0' = \frac{4}{3} \beta \sigma_0 = \frac{8}{\pi} \beta c \left(\frac{D}{\beta c}\right)^{1/3}$$
$$\frac{a^2}{p_0} = \frac{\pi}{32 \beta c} \left(\frac{D}{\beta c}\right)^{1/3} \text{ und } A_K = \beta^2 \frac{2}{5} \frac{c}{d} \left(\frac{D}{\beta c}\right)^{5/3} \quad (14)$$

In Verbindung mit (13) findet man mit den Abkürzungen

$$\varkappa = \frac{16 c d}{100 E_B} \text{ und } \lambda = 100 \frac{B}{\alpha d} \quad (15)$$

schließlich

$$D = \beta c \left(\varkappa d \lambda \frac{\beta}{1-\beta}\right)^3 \text{ und } A_K = \frac{2}{5} \frac{c}{d} \beta^2 \left(\varkappa d \lambda \frac{\beta}{1-\beta}\right)^5 \quad (16)$$

Man findet also β mit der Druckkraft D veränderlich.

Die Arbeit zur Formänderung der Zwischenschicht ist schließlich

$$A_B = \frac{\alpha E_B}{2} \left(\frac{2(1-\beta)}{B}\right)^2 \cdot \int^{(F)} w^2 dF \cdot B = \frac{\pi}{3} \frac{\alpha E_B}{B} (1-\beta)^2 a^2 w_0^2,$$

was wegen $w_0 = \frac{a^2}{d}$ mit (14) und (15) liefert:

$$A_B = \frac{1}{12} c \varkappa^5 d^4 \lambda^5 \frac{\beta^6}{(1-\beta)^4}. \quad (17)$$

So erhält man die Energiebilanz

$$\eta W = A_K + A_B =$$
$$= c \varkappa^5 d^4 \lambda^5 \cdot \left[\frac{2}{5} \frac{\beta^7}{(1-\beta)^5} + \frac{1}{12} \frac{\beta^6}{(1-\beta)^4}\right],$$

also

$$\frac{5 \eta W}{2 c \varkappa^5 d^4} = U = \lambda^5 \left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)^5 \beta^2 \left[1 + \frac{5}{24} \cdot \frac{1-\beta}{\beta}\right]. \quad (18)$$

Darin ist U bekannt und λ hängt von B und α der Brocken ab. Sind diese gegeben, so läßt sich β berechnen und dann aus (16) und (14) D, p_0 und a finden.

* * *

Nun ist wieder der den Druckspannungen p zur Verfügung stehende Flächenanteil einzuführen. Am Radius z (Fig. 22) ist wegen der paraboloidischen Spannungsverteilung

$$p = p_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{z}{a}\right)^2\right],$$

also die Fläche für alle Spannungen zwischen p und p_0 ist $F_D = \pi z^2 = \pi a^2 \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)$.

Hier ist $\frac{dF_D}{dp}$ konstant, d. h. bei paraboloidischer Druckverteilung stehen den kleineren Spannungen verhältnismäßig höhere Flächenanteile zur Verfügung als bei ellipsoidischer, was in Fig. 16 durch einen horizontalen Verlauf der Stufen zum Ausdruck kommen würde. Wegen der größeren Kompliziertheit der Rechnung sei nun nur der Fall des aufgelösten Wurfes weiterbehandelt, bei dem jede Kugel einzeln aufstößt und alle Stoßstellen die gleiche Wucht W aufnehmen. Abweichungen hiervon können durch Annahme eines kleineren Wirkungsgrades η in (18) schätzungsweise berücksichtigt werden. Dann entfällt also von dem wirksamen Brockenvolumen V_w auf jede Stoßstelle wegen der Begrenzung $p = \alpha \sigma_T$ der Anteil

$$\frac{V_w}{q} = \frac{F_w B}{q} = \alpha F_D \cdot B = \alpha B \pi a^2 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) =$$
$$= \alpha B \pi a^2 \left(1 - \frac{\alpha \sigma_T}{p_0}\right).$$

Führt man darin B, a, p_0 durch Gl. (14, 15, 16) auf die Unbekannten α, λ, β zurück, so erhält man

$$Q = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{V_w}{q} \frac{100}{\varkappa^2 d^3} = \lambda^5 \left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)^2 \left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 \cdot \left[1 - \frac{\pi \sigma_T}{8 c d \varkappa} \frac{1-\beta}{\beta^2} \frac{\alpha}{\lambda}\right] \quad (19)$$

und Division durch (18) liefert mit der Abkürzung

$$\frac{\pi \cdot \sigma_T}{8 c d \varkappa} = K$$

$$\frac{Q}{U} = \frac{400 V w}{\pi q} \cdot \frac{2 c d \varkappa^3}{5 \eta W} = \left(\frac{1-\beta}{\beta}\right)^3 \frac{\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)^2 \cdot \left[1 - \frac{K}{\beta} \frac{1-\beta}{\beta} \frac{\alpha}{\lambda}\right]}{\beta^2 \left(1 + \frac{5}{24} \frac{1-\beta}{\beta}\right)} \quad (20)$$

Die rechte Seite ist bei festem β eine Funktion von $\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)$. Da nur positive $\frac{\alpha}{\lambda}$ in Betracht kommen, so hat diese Funktion ein Maximum. Daraus folgt die Bedingung, unter der allein eine Zertrümmerung der Moleküle stattfinden kann, daß $\frac{Q}{U}$ kleiner als dieses Maximum

sein muß, also

$$\frac{Q}{U} \leq \left(\frac{1-\beta}{\beta}\right)^3 \frac{\frac{4}{27K^2}\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)^2}{1+\frac{5}{24}\frac{1-\beta}{\beta}} \cdot \frac{4}{27K^2}\cdot\frac{1}{\frac{\beta}{1-\beta}+\frac{5}{24}}$$

oder

$$\beta \leq \frac{M}{M+1} \quad \text{mit } M = \left[\frac{4}{27K^2}\frac{U}{Q} - \frac{5}{24}\right]. \quad (21)$$

Zur Auswertung sei das Elastizitätsmaß der Zellulose mit $E_B = 4000$ kp/mm² angenommen (vgl. S. 297), ferner $\eta = 0{,}8$ als Wirkungsgrad in Gl. (18). Die der früheren Rechnung zugrunde liegenden Werte werden beibehalten. Damit findet man zunächst die dimensionslosen Abkürzungskonstanten zu $\varkappa = 0{,}0358$; $U = 0{,}1333$; $Q = 3{,}07 \cdot 10^{-4}$; $K = 12{,}18$ $M = 0{,}227$. Daraus folgt nach Gl. (21), daß unter den gegebenen Bedingungen die gefundene Stoßausbeute nur mit $\beta \leq 0{,}185$ möglich ist. Geht man nun von einem beliebigen Wert β zwischen 0 und 0,185 aus, so findet man dazu λ aus Gl. (18), sodann D (2a) und p_0 aus Gl. (16) und (14), ferner nach Gl. (18)

$$\frac{A_B}{A_K} = \frac{5}{24}\frac{1-\beta}{\beta}.$$

Dann liefert Gl. (19) zwei positive Werte α_1 und α_2 und Gl. (15) dazu B_1 und B_2.

Das Ergebnis dieser Rechnung für verschiedene Werte β ist in Fig. 17 und 18 zusammengestellt und auf Seite 297 f. bereits eingehend erörtert worden.

Will man die gegebene Berechnung zur Vorausabschätzung einer Mahlwirkung benutzen, so wird man die mittlere Brockengröße B und die wirkliche Belegungsdichte α und den Wirkungsgrad als gegeben betrachten. Dann erhält man aus Gl. (15) λ, aus Gl. (18) β und schließlich aus Gl. (20) Q bzw. das zertrümmerte Volumen V_w und damit die zu erwartende Stoßausbeute.

Zusammenfassung.

Es wird der Einfluß der Schwingmahlung auf die Eigenschaften von Zellulose und Polystyrol untersucht und eine theoretische Vorstellung über den Zusammenhang zwischen den beobachteten Eigenschaftsänderungen mit dem Stoßprozeß der Kugeln in der Schwingmühle entwickelt.

Die Schwingmahlung führt einerseits zu mechanischen Veränderungen des strukturellen Aufbaues der gemahlenen Stoffe und andererseits zu einem chemischen Abbau ihrer Moleküle.

Mechanische Veränderungen: Im Lichtmikroskop erkennt man nach kurzer Mahldauer Teilchen von der Korngröße 1 bis 10 μ. Bei unvollständig zerkleinerten Zellulosefasern werden Zerreißstellen beobachtet, die wie beim einfachen Zerreißvorgang eine Auflockerung des natürlichen Fasergefüges und ein Zerreißen in den Fibrillen zeigen. Im Elektronenmikroskop erkennt man, daß die gerissenen Fibrillen Fibrillenbündel darstellen, die aus „Grundfibrillen" mit einer Dicke von 150 Å bestehen. Die Grundfibrillen werden durch den Stoßprozeß weitgehend deformiert und schließlich zu strukturlosen Sekundärteilchen zusammengeschlagen. Das Röntgendiagramm verschwindet bereits nach kurzer Mahldauer, woraus zu folgern ist, daß auch das Gitter der Zellulose durch die Mahlung deformiert wird. Die Gitterstörung wird durch Behandlung mit Wasser aufgehoben, wobei das Röntgendiagramm der Hydratzellulose entsteht. Die gemahlene Zellulose zeigt erhöhtes Adsorptionsvermögen (gegenüber Kongorot), erhöhte Reaktionsbereitschaft (gegenüber Chlorwasserstoff flüssig) sowie erhöhte Quellbarkeit und Lösbarkeit.

Chemische Wirkungen: Von besonderer Bedeutung ist der starke Viskositätsabfall, der eindeutig auf Molekülspaltung hinweist. Der Molekülabbau wird beim Polystyrol durch direkte osmotische Bestimmungen bestätigt. Die Viskositätsänderung bzw. die aus der Viskositätsänderung ermittelte Zahl der gesprengten Bindungen wird als Maß für die chemische Änderung bei der Untersuchung der Elementarvorgänge des Mahlprozesses verwendet.

Die Mahlwirkung ist in weitem Bereich von der Mahlgutmenge unabhängig. Der Temperaturkoeffizient bzw. die Aktivierungswärme der Mahlreaktion ergibt sich bei Zellulose und Polystyrol (gemessener Temperaturbereich 10° bis 100° bzw. 20° bis 60°) praktisch zu Null. Demgegenüber zeigen chemische Abbaureaktionen an Zellulose durch Hydrolyse, Oxydation und thermische Zersetzung hohe Temperaturkoeffizienten bzw. Aktivierungswärmen > 18 kcal/Mol. Daraus wird für die Mahlreaktion ein spezifisch mechanischer Anregungsvorgang gefolgert. Der Abrieb des Kugelmaterials in der Schwingmühle führt zu einer zusätzlichen Wirkung, die quantitativ bestimmt wird.

Für die theoretische Behandlung des Zusammenhanges des Stoßprozesses mit der chemischen Wirkung wird von der von D. Bachmann entwickelten Kinematik der Kugeln in der Mahltrommel ausgegangen. Es wird die wirksame Stoßwucht einer Kugel (Resonanzstoß nach Bachmann) für die verwendete Schwingmühle zu $W = 1510$ erg errechnet und als mittlere Stoßhäufigkeit ζ einer Kugel 3 Stöße je Um-

drehung angenommen (1 Vertikalstoß und 2 Horizontalstöße).

Für die Vertikalstöße werden nach der Hertzschen Theorie des elastischen Kugelstoßes die Stoßkräfte und Druckspannungen bei Kugeloberflächen ohne zwischenliegendes Mahlgut für die verschiedenen Kugellagen in der Schwingtrommel ermittelt, wobei sich Druckspannungswerte σ zwischen 70 und 140 kp/mm² ergeben. Die Verteilungsfunktion für die den Druckspannungen zugehörigen wirksamen Druckflächen F wird angegeben. Es wird angenommen, daß die für den Vertikalstoß errechneten Größen für Druckspannung und Wirkungsfläche auch bei den Horizontalstößen ähnliche Werte besitzen.

Um entscheiden zu können, inwieweit die in der Schwingmühle verfügbaren Energien und Druckspannungen ausreichen, um die Atomkräfte in den Molekülen zu überwinden, wird aus der in einer bestimmten Zeit gesprengten Zahl der Bindungen Z und der gegebenen Zahl der Kugelstöße S die Stoßausbeute φ als Quotient der Zahl gesprengte Bindungen/Zahl der Kugelstöße $= Z/S$ ermittelt. Für Zellulose ergibt sich als mittlere Stoßausbeute $\varphi = 4 \cdot 10^{10}$, für Polystyrol $\varphi = 1{,}1 \cdot 10^{10}$ Bindungstrennungen je Stoß, die in $2 \cdot 10^{-5}$ Sekunden erfolgen.

Aus der Trennungsarbeit von etwa 70 kcal-Mol für eine C—C- bzw. C—O-Bindung ergibt sich unter Berücksichtigung der Stoßausbeute eine Trennungsarbeit A_T von 0,194 erg/Stoß. Die verfügbare Stoßwucht in Höhe von $W = 1510$ erg/Stoß reicht also ohne weiteres für die Bindungstrennung aus.

Demgegenüber scheinen die verfügbaren Druckspannungen von etwa 100 kp/mm² bei weitem nicht zu genügen, um Bindungstrennungen von Hauptvalenzen, für die Trennspannungen in Höhe von $\sigma_T = 3100$ kp/mm² benötigt werden, zu erzielen. Die verfügbaren Druckspannungen reichen höchstens zur Überwindung van der Waals'scher Kräfte (Kornzerkleinerung) aus. Ein Weg, um diese Diskrepanz zu überbrücken, wird durch Annahmen über die Verteilung des Mahlgutes auf der Kugeloberfläche vermittelt, durch die sich örtliche Steigerungen der Druckspannungen bis zur Höhe der Trennspannungen begründen lassen.

Es wird angenommen, daß die Kugeln diskontinuierlich zu etwa 1 bis 2 Proz. mit Mahlgut belegt sind. Dann ergeben sich aus der wirksamen Stoßfläche, der Stoßausbeute und der Kettenlänge der Moleküle Werte für die Brockendicke des Mahlgutes, die experimentell prüfbar sind.

Die Rückwirkung, die bei einer derartigen Verteilung des Mahlgutes auf der Kugeloberfläche auf die Druckspannungen zu erwarten ist, wird eingehend untersucht und hierfür eine Drucktheorie zweier elastischer Kugeln mit elastischer Zwischenschicht entwickelt. Es wird gezeigt, daß hierdurch eine wesentliche Verkleinerung der verfügbaren Druckspannungen (auf weniger als $^1/_3$) und eine erhebliche Vergrößerung der wirksamen Druckfläche (auf das 7fache) bei kleineren Änderungen der Brockenhöhen eintreten; doch führt auch diese weitere Näherung zu dem Ergebnis, daß die zur Verfügung stehenden Druckspannungen ausreichen, um chemische Bindungstrennungen herbeizuführen.

Theorie und Experiment führen zu der Folgerung, daß der Mahlprozeß in einer direkten Übertragung der Stoßenergie der Kugeln in molekulare Schwingungsenergie der getroffenen Teilchen besteht.

* * *

Der Süddeutschen Zellwolle AG in Kelheim/Donau, die diese Untersuchungen weitgehend unterstützt und gefördert hat, insbesondere Herrn Direktor Karl Borst möchte ich auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank sagen. K. Heß.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Zweigstelle Oppau, und dem Physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen am Rhein.

Ultrazentrifugenversuche mit Insektenviren.

Von G. Bergold und J. Hengstenberg. (Eingegangen am 29. Januar 1942)

Viele Insektenarten werden im Larvenstadium von einer Viruserkrankung, der Polyederkrankheit, befallen. Zu diesen zählen auch gefährliche Forstschädlinge, wie die Nonne (Lymantria monacha L.), der Schwammspinner (Lymantria dispar L.) und auch sehr nützliche Insekten, wie der Seidenspinner (Bombyx mori L.). Die Krankheit tritt seuchenhaft auf und vernichtet in kurzer Zeit fast die ganze Population. Nähere Untersuchungen dieser Polyederkrankheiten sind daher von großer Bedeutung.

Im Blute der verendeten Raupen findet man 3-, 4-, 6-kantige oder unregelmäßige, polyederartige Gebilde von etwa 2 bis 15 μ Durchmesser, die in den Kernen fast aller Körperzellen in großen Mengen gebildet werden und alle Eiweißreaktionen geben. Infizieren sich die Raupen per os mit diesen Polyedern, so erkranken sie unter den

typischen Symptomen, bis sie schließlich jauchenartig zerfallen. Die Polyeder sind wasserunlöslich, lassen sich aber mit schwachen Säuren und Alkalien auflösen. Das in schwachen Alkalien gelöste Polyederprotein erwies sich bei oraler Infektion noch in einer Dosis von $2{,}5 \cdot 10^{-15}$ g als infektiös. Wie Versuche mit der Ultrazentrifuge unter Verwendung der Schlierenmethode und elektrophoretische Untersuchungen ergaben, ist das Polyederprotein einheitlich und mit größter Wahrscheinlichkeit mit dem infektiösen Virusprotein identisch. Die Aktivität des gelösten Polyederproteins bleibt über den p_H-Bereich von 4 bis 11,4 erhalten, dabei fällt in m/20 Pufferlösungen zwischen p_H 4—6 Eiweiß flockig aus [siehe Bergold und Schramm (1)].

Im folgenden haben wir weitere Versuche angestellt, um in der Ultrazentrifuge mit Hilfe der Skalenmethode die Sedimentation und Einheitlichkeit der Virusproteine genauer zu studieren. Weiterhin wurden umgefällte Virusproteine untersucht. Im folgenden werden die Viruslösungen von Seidenraupen-, Schwammspinner- und Nonnenpolyedern kurz mit V Bm, V Ld und V Lm bezeichnet.

Versuchsanordnung und Berechnung (2).

Die Herstellung der Viruslösungen wurde bereits früher beschrieben [Bergold und Schramm (1)]. Die Umfällungen für die Versuche 4 und 12 wurden derart durchgeführt, daß zu den gelblich bis bräunlichen Viruslösungen vorsichtig in kleinsten Tropfen soviel n/10 HCl zugefügt wurde, bis das Eiweiß dick ausflockte (etwa bei p_H 5,5) und nach Abzentrifugieren der klare, farblose Überstand nicht weiter fällbar war. Das Sediment wurde nun in Wasser aufgenommen und soviel n/10 NaOH zugefügt, bis in einigen Minuten eine völlig klare, gelblich bis bräunliche Lösung entstand. Diese wurde nun wieder bis zur Flockung angesäuert, abzentrifugiert und das Sediment wieder gelöst. Unter diesen Bedingungen fällt das Eiweiß nicht quantitativ aus, da der Überstand noch Millionreaktion gibt und infektiös ist.

Die Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes bzw. der Sedimentationskonstanten und der Einheitlichkeit der Polyederproteine wurden in der luftgetriebenen Phywe-Ultrazentrifuge nach G. Schramm (3) durchgeführt. An Stelle der bei früheren Versuchen [Bergold und Schramm (1)] verwendeten Schlierenmethode wurde die von O. Lamm ausgearbeitete „Skalenmethode" benutzt. Hierbei wird eine Skala (Strichabstand $^1/_5$—$^1/_{10}$ mm), die sich 5—25 cm unterhalb des Rotors befindet, mit Hilfe einer langbrennweitigen, schwach vergrößernden Kamera durch die rotierende Küvette hindurch in bestimmten Zeitabständen aufgenommen. Im Skalenbild treten nun im Verlauf des Sedimentationsvorganges bei genügendem Unterschied der Brechungsexponenten von Lösungsmittel und Lösung Verschiebungen der ursprünglich äquidistanten Teilstriche auf. Die Abweichungen gegenüber einer mit reinem Lösungsmittel aufgenommenen Bezugsskala sind dem Gradienten des Brechungsexponenten in der Zelle direkt proportional. Da in den untersuchten kleinen Konzentrationsbereichen eine lineare Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten und der Konzentration besteht, sind die Verschiebungen der Teilstriche auch dem Konzentrationsgradienten selbst proportional. Die Ausmessung der Verschiebungen (*Z*-Werte) über die ganze Skala z. B. mit Hilfe eines Komparators auf $^1/_{100}$ mm genau liefert als Ergebnis also den Verlauf des Konzentrationsgradienten längs der Küvette. Infolge des ∼-förmigen Verlaufes der Konzentration in sedimentierenden Suspensionen oder Lösungen wird der Konzentrationsgradient im allgemeinen die Form einer Glockenkurve annehmen. Aus einer Skalenaufnahme erhält man jeweils eine oder, falls Gruppen verschieden schwerer Teilchen vorhanden sind, mehrere solcher Kurven. In einer Versuchsreihe werden gewöhnlich 10—20 Aufnahmen in Zeitabständen von 10 bis 30 Minuten aufgenommen, ausgemessen und nach folgenden Gesichtspunkten ausgewertet:

1. Aus der Wanderungsgeschwindigkeit des Maximums der *Z*-Kurven wird die Sedimentationskonstante (*s*) berechnet.

2. Die Konzentration einer Molekülgruppe ist aus der Fläche zwischen der Abszissenachse und den zugehörigen *Z*-Kurven zu entnehmen.

3. Die Breite der Kurven ist ein Maß für die Einheitlichkeit der untersuchten Substanz. Bei Kenntnis des durch die Diffusion bedingten Anteils der Verbreiterung ist das Verteilungsgesetz der Molekulargewichte quantitativ zu ermitteln.

Die Bestimmung der Sedimentationskonstanten ist auch mittels der Schlierenmethode ohne weiteres durchführbar, dagegen läßt sich die Konzentration aus Schlierenaufnahmen nicht berechnen. Aussagen über die Einheitlichkeit der untersuchten Substanzen sind aus der Zahl der Schlieren und qualitativ aus dem Intensitätsverlauf der einzelnen Schlieren zu erhalten. Eine quantitative Auswertung ist dagegen nicht möglich. Unter diesen Gesichtspunkten ist die An-

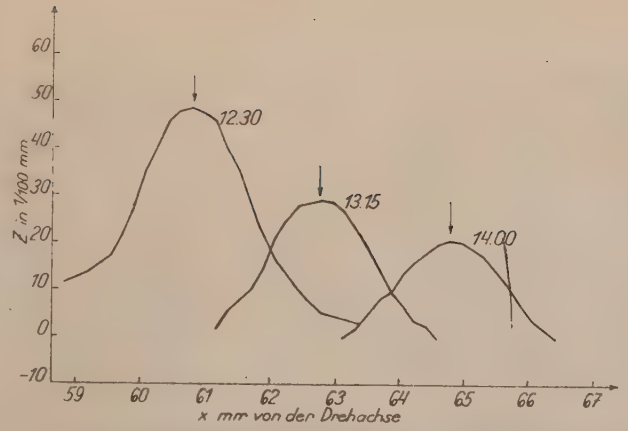


Fig. 1. Die Einheitlichkeit der Substanz ergibt sich aus dem Auftreten eines einzigen Maximums, dessen Breite im wesentlichen durch Diffusion bedingt ist.

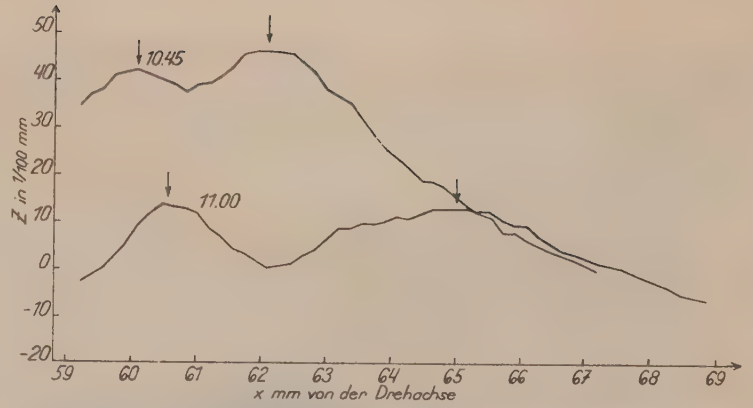


Fig. 2. Die zwei Maxima zeigen deutlich, daß verschieden schwere Substanzen vorhanden sind. Die Breite der Z-Kurven spricht für die Uneinheitlichkeit der schwereren Komponente.

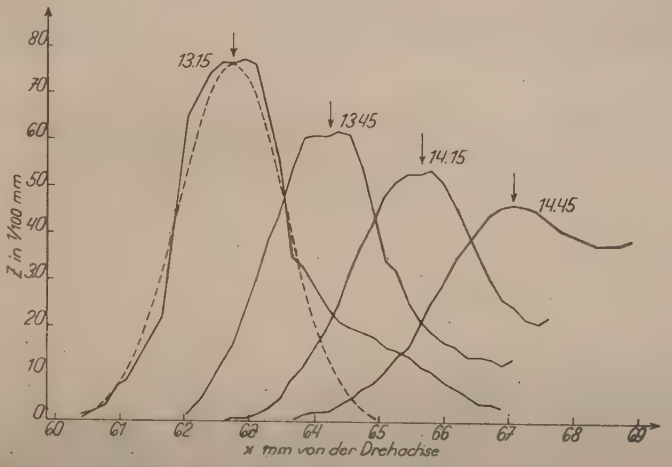


Fig. 3. Die Einheitlichkeit geht deutlich aus dem einzigen Maximum und der geringen Breite der Kurven hervor. Die Unsymmetrie der Kurve 14,45 ist durch die Anhäufung der abgesunkenen Substanz am Küvettenboden bedingt. Die gestrichelte Kurve ist unter der Annahme einer Diffusionskonstante von $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm² sec^{-1} theoretisch berechnet. Dieser Wert ist nach der Tabelle von Svedberg (loc. cit., S. 370) für diese Molekülgröße wahrscheinlich. Die Gesamtbreite der Kurve ist daher durch Diffusion und nicht durch Uneinheitlichkeit bedingt. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Hauptkomponenten bei den übrigen Versuchen.

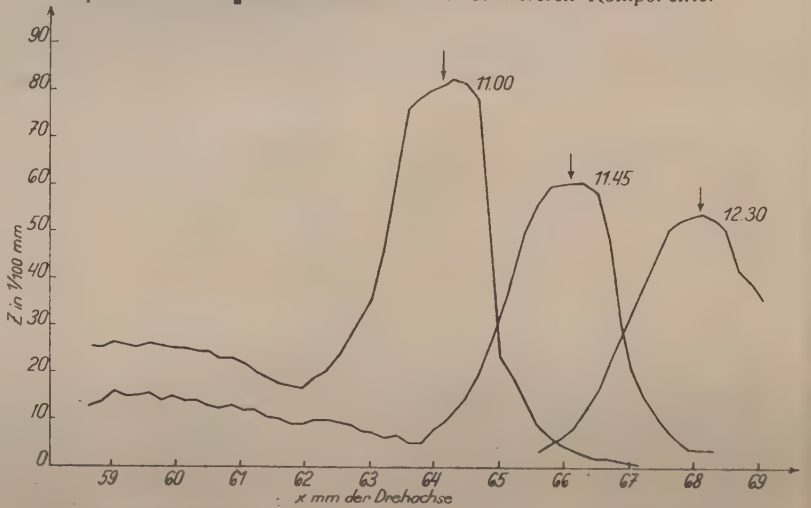


Fig. 4. Außer der einheitlichen Hauptkomponente ist noch ein sehr geringer Anteil einer uneinheitlichen, langsamen, d. h. kleiner molekularen Komponente vorhanden.

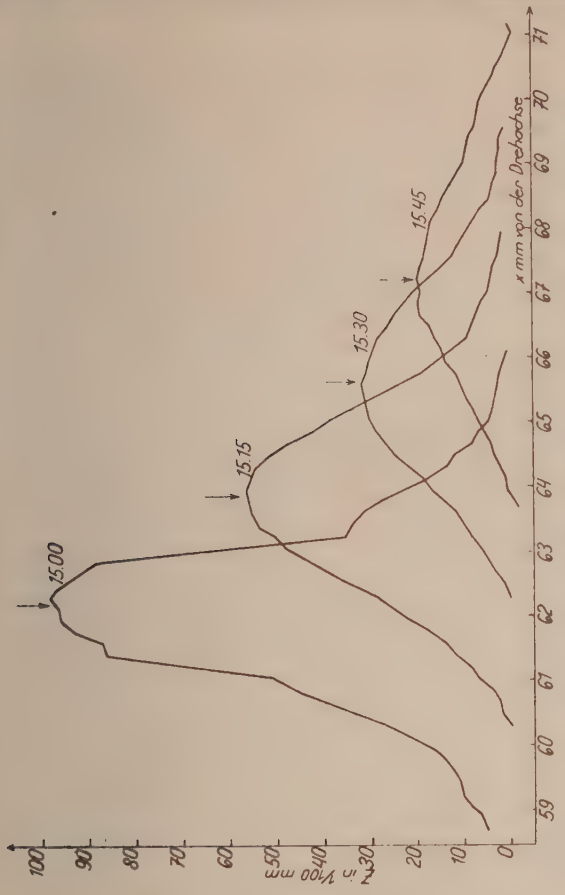


Fig. 6. Ein einziges Maximum und normal breite Kurven sprechen für die Einheitlichkeit der Substanz.

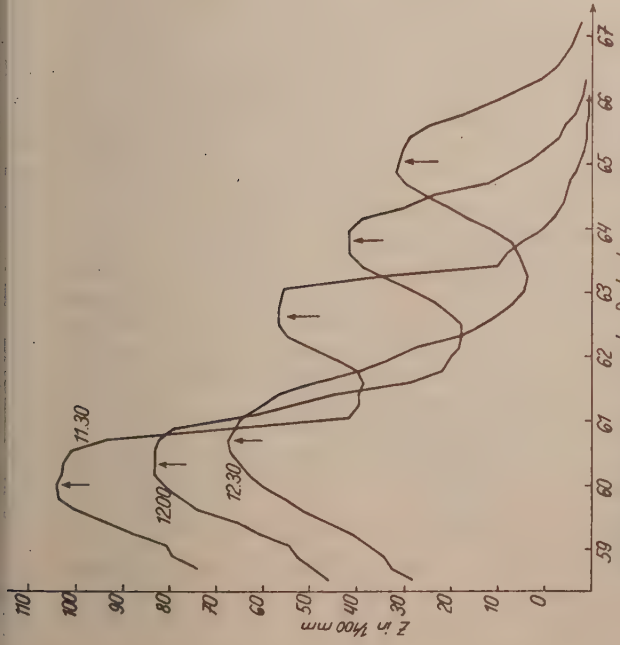


Fig. 5. Deutlich zeigen die zwei ausgeprägten Maxima zwei Komponenten an, von denen die kleiner-molekulare in größerer Konzentration vorhanden ist.

wendung der Skalenmethode, trotz des komplizierten Auswertungsverfahrens, dann angezeigt, wenn auf Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse oder die Einheitlichkeit besonderer Wert gelegt wird oder eine höhere Genauigkeit der *s*-Werte erwünscht ist.

Die in den Fig. 1—8 abgebildeten *Z*-Kurven sind das Ergebnis der mittels des Komparators durchgeführten Ausmessung von Skalenaufnahmen für eine Reihe typischer Versuche. Dabei sind auf der *x*-Achse die Abstände von der Rotationsachse in mm und auf der Ordinate die *Z*-Werte in $^1/_{100}$ mm aufgetragen. Die durchweg im Abstand von etwa 0,2 mm in der Richtung der *x*-Achse gelegenen Meßpunkte sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Aus dem gleichen Grunde sind von jeder Serie von 4 bis 10 Einzelkurven nur jeweils 3 oder 4 in den Fig. 1—8 wiedergegeben. Die Aufnahmezeiten sind an den Einzelkurven vermerkt.

Die Berechnung der Sedimentationskonstanten *s* erfolgt nach der Gleichung:

$$s = \frac{\ln \frac{x_n}{x_0}}{\omega^2 t}. \qquad [1]$$

Hierin bedeutet x_n den Abstand des *n*-ten Maximums von der Drehachse (in der Figur durch Pfeile markiert), x_0 den Abstand des Meniskus von der Drehachse, $\omega = 2\pi T$ die Winkelgeschwindigkeit (T = Tourenzahl/sec) und t die Zeit vom Beginn der Sedimentation an gerechnet. Für Gleichung [1] kann annäherungsweise gesetzt werden:

$$s = \frac{2(x_n - x_0)}{(x_n + x_0)\,\omega^2 t}. \qquad [2]$$

Da die zur Berechnung von *s* notwendige Zeit *t*, das ist die Zeit, die das Maximum bei der Tourenzahl T bis zum Erreichen des Punktes x_n in der Küvette braucht, wegen des allmählichen Ansteigens der Tourenzahl beim Anlaufen der Zentrifuge nicht genau bekannt ist, wird *s* zweckmäßig aus dem Abstand der mit bekannten Zeitabständen aufeinanderfolgenden

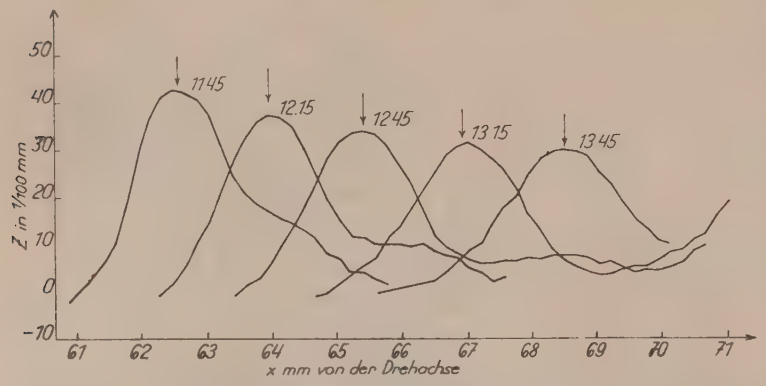


Fig. 7. Die Einheitlichkeit ergibt sich hier sehr deutlich aus dem einzigen Maximum der typischen Kurven. Infolge der Stauung am Küvettenboden ist die Basislinie des letzten Maximums verschoben.

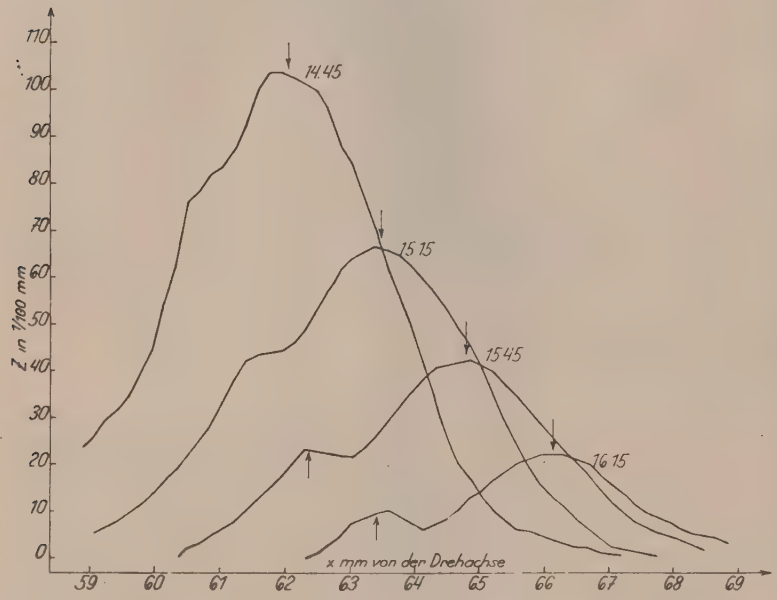


Fig. 8. Außer der Hauptkomponente ist eine etwas kleinere Komponente in geringerer Konzentration vorhanden. Die starke Abnahme der Flächenwerte der aufeinanderfolgenden Kurven ist nicht nur durch die Sektorform der Zelle, sondern durch teilweise Assoziation der Teilchen bedingt. Siehe Text.

Maxima der Kurven bestimmt. Man bedient sich hierzu zweckmäßig eines graphischen Verfahrens: Die Werte

$$\frac{2\,(x_n - x_0)}{x_n + x_0}$$

werden für jedes Maximum von einem willkürlich gewählten Nullpunkt in Abhängigkeit von der Zeit (Abszisse) auf der Ordinate aufgetragen. Wegen der aus Gleichung [2] ersichtlichen linearen Beziehung zwischen s und t müssen diese Punkte auf einer Geraden liegen, deren Neigung gleich $s\,\omega^2$ ist. Für die in Fig. 1-8 wiedergegebenen Kurven sind die zugehörigen Meßpunkte, sowie die entsprechenden Geraden in Fig. 9 aufgetragen. Da in allen Versuchen mit dergleichen Umdrehungszahl, nämlich 30000 U/Minute (mittleres Schwerefeld etwa 65000 g) gearbeitet wurde, ist, wegen des konstanten ω^2, die Kurvenneigung ein direktes Maß für die Sedimentationskonstante. Offenbar ist auf diesem Wege die Bestimmung der Sedimentationskonstanten mit guter Genauigkeit möglich. Der relative Fehler beträgt ± 2 Proz.

Für Vergleichszwecke ist nun die Sedimentationskonstante s_t noch auf die Temperatur 20° C zu korrigieren. Das mit einer Ölpumpe zu erzielende Vakuum oder auch die, wegen der besseren Wärmeableitung in unseren Versuchen angewandte, Wasserstoffatmosphäre von 15 mm Hg genügt nicht, um eine Temperaturerhöhung des Rotors vollständig zu vermeiden. Wir haben daher die Rotortemperatur durch ein in unmittelbarer Nähe des Rotors angebrachtes Thermoelement und eines Widerstandsthermometers gemessen. Die Werte schwankten zwischen 25 bis 27° C. Entsprechend diesen Temperaturen wurde die Sedimentationskonstante bei 20° C durch Multiplizieren mit dem Verhältnis der Zähigkeiten des Lösungsmittels (Wasser) bei der Meßtemperatur (η_t) und der Bezugstemperatur von 20° C (η_{20}) erhalten $\left(s_{20} = s_t \frac{\eta_t}{\eta_{20}}\right)$.

Für die Berechnung der Konzentrationen (c)

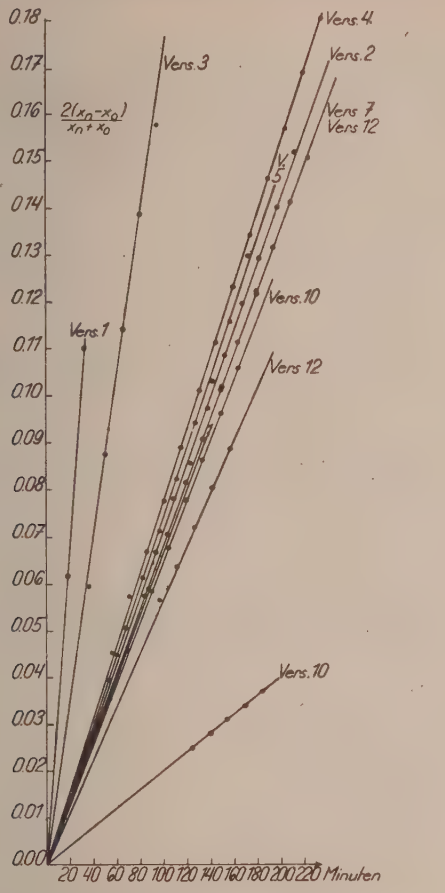


Fig. 9. Die annähernd gleichen Neigungen der Geraden mehrerer Versuche deuten auf nur wenig verschiedene Sedimentationskonstanten hin. Die anderen Neigungen verschiedener Geraden zeigen schnellere und langsamere Komponenten an.

benutzten wir die Gleichung:

$$c = K \frac{F}{a \cdot b \cdot \alpha} \frac{x_n^2}{x_0}. \qquad [3]$$

Hierin bedeutet K eine Konstante, die von den gewählten Maßstäben der Zeichnung sowie von der Vergrößerung der Zentrifugenskala abhängt. F ist die Fläche zwischen der Abszisse und der Z-Kurve, a die Zelldicke, b die Distanz zwischen der Skala und der Zellenmitte, während $\alpha = \frac{dn}{dc}$ die Änderung des Brechungsexponenten mit der Konzentration bedeutet und durch Refraktometermessung einfach bestimmt werden kann. $\frac{x_n^2}{x_0}$ ist der durch die Sektorform der Zelle bedingte Verdünnungsfaktor. In Tabelle II, Spalte 6, sind für einige Versuche die Konzentrationen der absinkenden Substanzen nach Gleichung [3] ermittelt. Die Übereinstimmung mit den Werten in Spalte 5, die durch die Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffes erhalten wurden, ist in Anbetracht der Unsicherheiten der Flächenausmessung infolge der nicht genau definierten Basislinie befriedigend. Bei einigen Versuchen (siehe vor allem Fig. 8) ist jedoch eine erhebliche Konzentrationsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit vorhanden. Dies ist, da Störungen durch Wärmekonvektion in diesem Versuch ausgeschlossen sind, nur dadurch zu erklären, daß während des Versuches eine Assoziation zu größeren Teilchen auftrat, die rasch absinken und die Konzentration der nicht assoziierten Teilchen dadurch ständig vermindern.

Da die Diffusionskonstanten unserer Virusproteine noch nicht bestimmt sind, geht man für die Bestimmung des Molekulargewichtes zweckmäßig von der Berechnung des Molekülradius aus, wobei angenommen wird, daß die Moleküle kompakt sind und Kugelform besitzen. Bei Annahme der Gültigkeit des Stokes'schen Reibungsgesetzes für kleine Teilchen berechnet sich der Molekülradius (r) zu:

$$r = \sqrt{\frac{4{,}5\,\eta \ln \frac{x_n}{x_0}}{(\varrho_1 - \varrho_0)\,\omega^2 t}}. \qquad [4]$$

Wird nun in Gleichung [4] s (siehe Gleichung [1]) eingesetzt, so erhält man für

$$r = \sqrt{\frac{4{,}5\,\eta\, s}{\varrho_1 - \varrho_0}}, \qquad [5]$$

worin η die Viskosität und ϱ_0 das spezifische Gewicht des Lösungsmittels sind. ϱ_1 ist das spezifische Gewicht des Moleküls der gelösten Substanz und entspricht $\frac{1}{V_1}$, worin V_1 das partielle spezifische Volumen der Substanz bedeutet. Zur Bestimmung von ϱ_1 bzw. V_1 gilt folgende Beziehung [siehe Svedberg und Pedersen (2), S. 53]:

$$(1 - V_1 \varrho_0) = \frac{1 - w_1}{m} \cdot \frac{dm}{dw_1}; \quad w_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2}, \qquad [6]$$

w_1 = die Gewichtskonzentration des Proteins; g_2 = das Gewicht des Lösungsmittels (Wasser + Salz); g_1 = das Trockengewicht, nach Trocknung bei 110° C; m = das Gewicht der Lösung im Pyknometer[1]).

Die Werte wurden auf der Mikrowaage ermittelt. Der V_1-Wert liegt etwas höher, bzw. der ϱ_1-Wert etwas tiefer als der Wert eines Durch-

[1]) Hierzu wurde die Pregl'sche Wägepipette verwendet.

schnittseiweißes. Dabei ist zu berücksichtigen, daß man bei der Bestimmung des Trockengewichtes immer einen Kompromiß macht zwischen der Entfernung des Wassers und dem Zerfall des Eiweißes. Der durch Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffes ermittelte Wert der Eiweißmenge ist immer etwas niedriger als das Trockengewicht, was einem niedrigeren V_1-, bzw. höherem ϱ_1-Wert entsprechen würde. Es ergeben sich die in Tabelle I zusammengestellten Werte und als Mittelwert für V_1 0,766 bzw. für ϱ_1 1,305.

Tabelle I.

Virus	V_1	ϱ_1
V Lm	0,767	1,305
V Ld	0,768	1,305
V Bm	0,763	1,31
Mittelwert:	0,766	1,305

Werden nun in Gleichung [5] für η und ϱ_0 die Werte des Lösungsmittels (Wasser) mit 0,01 Poise mit 1 g/ccm, für ϱ_1 der Wert 1,305 eingesetzt, so erhält man für

$$2r = 0{,}768 \cdot 10^{-6} \sqrt{s \cdot 10^{-1}}. \qquad [7]$$

Unter Annahme kugelförmiger Gestalt der Virusmoleküle errechnet sich das Molekulargewicht (M) auf folgendem Wege:

Das absolute Gewicht (G) des Moleküls ist

$$G = M \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{g} = \frac{4}{3}\pi r^3 \varrho_1, \qquad [8]$$

wobei $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g das Gewicht des Wasserstoffatoms ist. Unter Einsetzung von Gleichung [5] ergibt sich hier:

$$M = \frac{4\pi}{3 \cdot 1{,}65} \cdot 10^{24} \varrho_1 \left(\frac{4{,}5\,\pi s}{\varrho_1 - \varrho_0}\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad [9]$$

Wird nun für ϱ_1 obiger Wert eingesetzt, so ist das Molekulargewicht

$$M = 5{,}93 \cdot 10^{3} s^{\frac{3}{2}}.$$

Ergebnisse.

In Tabelle II sind die Ergebnisse unserer Versuche für V Lm, V Ld und V Bm Polyederproteine bei verschiedenem p_H zusammengestellt. Sie stimmen mit früheren Ultrazentrifugen-, elektrophoretischen und Filtrationsversuchen überein.

Aus den Fig. 1—8 ist aus der Anzahl der absinkenden Maxima und der Breite der Z-Kurven zu ersehen, ob die untersuchten Proteine einheitlich sind oder nicht. Die Flächen der Z-Kurven sind ein Maß für die Konzentration der betreffenden Komponente.

Bei p_H 11 (Puffer) ergibt sich aus den Ver-

Tabelle II.

Versuch	Virus	gelöst in p_H	Alter d. Lösg. i. Tagen	Eiweißkonzentrat. Proz. N. 6,25	Eiweißkonzentrat. Proz. UZ	Umdrehungen pro Minute	Versuchsdauer Stunden	$s_{20} \cdot 10^{13}$ cm^{-1}/sec dyn^{-1}	Molekül-durchm. $\cdot 10^{-7}$cm	Molekulargewicht	Aktiv
1	V Lm 26	n/10 Puffer 11 NaOH-Glykokoll	½	0,73	0,69	30 000	3,30	9,5 43,0	7,5 16,1	174,500 1670,000	+
2	V Lm 26l	p_H 8,8	1/6	1,00	—	30 000	4,15	10,3	7,8	195,000	++
3	V Lm 26f	p_H 7,8	3	—	—	30 000	1,45	25,1	12,2	731,000	+
4	V Lm 29b zweimal gefällt	p_H 7,8	1	0,51	0,29	30 000	2,45	11,0	8,1	216,000	
5	V Ld 27c	n/10 Puffer 11 NaOH-Glykokoll	4	—	0,13	30 000	3,30	10,1	7,7	188,500	+
6	V Ld 27e	n/10 Puffer 11 NaOH-Glykokoll	1	—	0,32	30 000	3,30	10,0	7,7	188,000	+
7	V Ld 36g	p_H 8,8	1	1,4	—	30 000	4,45	10,0	7,8	190,000	+
8	V Ld 36b	p_H 7,8	2	0,63	—	30 000	2	11,9 17,3	8,4 10,1	243,000 427,000	+
9	V Bm 56	n/10 Puffer 11 NaOH-Glykokoll	2	—	—	30 000	4,30	11,7	8,3	236,000	+
10	V Bm 60h	p_H 8,8	2	1,0	—	30 000	2,30	3,0 9,7	4,2 7,6	31,000 178,000	+
11	V Bm 60b	p_H 7,8	1	1,43	—	30 000	2,15	13,2	8,8	284,000	+
12	V Bm 64b zweimal gefällt	p_H 7,8	1	1,43	1,33	30 000	2,3	10,0 8,0	7,7 6,9	188,000 134,500	—

suchen 5 (siehe auch Fig. 1), 6 und 9 für V Ld und V Bm die Einheitlichkeit und eine Sedimentationskonstante von etwa $10 \cdot 10^{-13}$ cm sec^{-1} dyn^{-1} Daraus kann man unter Annahme kugelförmiger Gestalt der Moleküle ein Molekulargewicht von etwa 200000 und einen Moleküldurchmesser von etwa 8—9 mμ errechnen. Bei Versuch 1 (siehe auch Fig. 2) waren vermutlich die Polyeder noch nicht restlos zu kleinsten Teilchen gelöst, da sich bei der mikroskopischen Untersuchung im Dunkelfeld noch eine wesentlich höhere Anzahl, noch durch Aufleuchten sichtbarer Teilchen zeigte und sich andererseits in der Ultrazentrifuge außer der Komponente von etwas kleinerem Molekulargewicht als 200000, noch eine etwa 10fach schwerere, uneinheitliche Komponente ergab.

Bei p_H 8,8 (kein Puffer, nur durch HCl eingestellt) etwa 0,01 m NaCl, ergeben sich bei den Versuchen 2 und 7 (siehe auch Fig. 3 und 4) etwa gleiche Sedimentationswerte wie bei p_H 11 und außerdem noch bei Versuch 7 ein kleiner Anteil einer sehr langsamen Komponente, etwa von der gleichen Größenordnung wie bei Versuch 10. Warum bei Versuch 10 (siehe auch Fig. 5), der unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurde (außer daß 2 Tage bis zur Untersuchung verstrichen), sich außer der etwa gleichen Komponente von $9{,}7 \cdot 10^{-13}$ cm sec^{-1} dyn^{-1} eine etwa 6mal kleinere von einer Sedimentationskonstanten $4{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm sec^{-1} dyn^{-1} und einem Molekulargewicht von etwa 31000 in derart hoher Konzentration ergab, kann vorläufig nicht erklärt werden. Der Wert von 31000 entspricht ungefähr dem doppelten der von Svedberg gefundenen Einheit von 17600.

Bei p_H 7,8 (kein Puffer, nur durch HCl eingestellt) finden bereits Assoziationen statt, wie die veränderten Sedimentationskonstanten und die etwa 4mal so großen Molekulargewichte bei Versuch 3 (siehe Fig. 6), die zwei Komponenten mit etwas erhöhtem und doppelt so großem Molekulargewicht bei Versuch 8 und das etwa um die Hälfte erhöhte Molekulargewicht bei Versuch 11 zeigen. Die *Z*-Kurven sind bei den Versuchen 8 und 11 sehr breit, was gegen die Einheitlichkeit spricht und die Festlegung des Maximums der *Z*-Kurven und damit der Sedimentationskonstanten nicht genau ermöglicht.

2mal gefällte Viruslösungen von V Lm und V Bm wurden in den Versuchen 4 und 12 (siehe Fig. 7 und 8) untersucht. Bei der Fällung tritt scheinbar leicht Inaktivierung ein (Versuch 12). Trotzdem ist kein wesentlicher Unterschied der Sedimentationskonstanten bzw. im Molekulargewicht zu bemerken, die etwa bei $10 \cdot 10^{-13}$ cm sec^{-1} dyn^{-1} und etwa bei 200000 liegen. Die Form der Kurven bei Versuch 4 zeigt deutlich die Einheitlichkeit des Proteins. Bei Versuch 12 ergibt sich noch eine zweite, etwas langsamere Komponente von geringerem Molekulargewicht, allerdings in geringer Konzentration. Ob damit das Inaktivsein zusammenhängt, kann noch nicht diskutiert werden. Assoziationen der Teilchen finden hier nicht statt, obwohl das p_H ebenfalls 7,8 beträgt.

Werden die Virusproteine in m/15 Phosphatpuffer von p_H 7,8 untersucht, so ergeben sich sowohl bei 30000 wie auch bei 20000 Umdrehungen/Minute keine meßbaren Sedimentierungen. Vermutlich assoziieren infolge der hohen Salzkonzentration (des „Salzeffektes") und der größeren Nähe des isoelektrischen Punktes die Moleküle zu derart großen Komplexen, daß unter den Versuchsbedingungen keine Messung der Sedimentation möglich ist.

Zur genauen Berechnung des Molekulargewichtes und besonders des Formfaktors der Moleküle, sind die hierfür notwendigen Messungen der Diffusionskonstanten im Gange.

Zusammenfassung.

Die in unseren Ultrazentrifugenversuchen angewandte Skalenmethode wird in bezug auf Anwendung und Auswertung charakterisiert. Mit ihrer Hilfe wurden die Sedimentationskonstanten der Virusproteine von Nonnen-, Schwammspinner- und Seidenraupenpolyedern bestimmt, wobei sich eine Abhängigkeit vom p_H und der Salzkonzentration der Viruslösungen zeigte. In Übereinstimmung mit früheren Versuchen ergab sich im wesentlichen die Einheitlichkeit der Viruslösungen und für die drei Virusarten etwa die gleiche Sedimentationskonstante von etwa

$$10 \cdot 10^{-13} \text{ cm } sec^{-1} \text{ } dyn^{-1},$$

woraus man unter Annahme kugelförmiger Gestalt ein Molekulargewicht von etwa 200000 und einen Moleküldurchmesser von etwa 8—9 mμ berechnen kann.

* * *

Herrn J. Wagemann danken wir bestens für seine Hilfe.

Schrifttum.

1. G. Bergold und G. Schramm, Biol. C. **62**, 115 (1942).
2. The Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Handb. d. Kolloidwiss. **7** (Dresden und Leipzig 1940).
3. G. Schramm, Kolloid-Z. **97**, 106 (1941).

Aus der Abteilung für Angewandte Chemie, Technische Fakultät an der Waseda Universität, Tokio, und aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über den Lösungszustand von Hochpolymeren.

I. Die Aktivität von Lösungsmitteln gegenüber Azetyl- und Nitrozellulose sowie deren Gemischen.

Von M. Takei (z. Zt. Leipzig). (Eingegangen am 22. Dezember 1941)

1. Einleitung.

Der Lösungszustand von Hochpolymeren in verschiedenartigen Lösungsmitteln ist bis heute noch nicht völlig geklärt, obwohl umfangreiche Untersuchungen zu dieser Frage bereits vorliegen. Sieht man im Schrifttum nach, so findet man für die Löslichkeit den allgemeinen Hinweis, der ausgedrückt werden kann durch die Regel: „Similia similibus solvuntur". Dieser klassische Erfahrungssatz bedeutet, daß für die Löslichkeit eine chemisch ähnliche Konstitution von Lösungsmittel und gelöstem Stoff oder eine beiderseitige Anwesenheit von chemisch ähnlichen Radikalen eine wichtige Rolle spielt. Außer dieser rein chemischen Auffassung müssen aber auch die verschiedenen physikalischen Konstanten von Lösungsmittel und gelöstem Stoff berücksichtigt werden, so z. B. Schmelzpunkt, Oberflächenspannung, Kompressibilität, dielektrische Konstanten[1]) u. a. Von diesen physikalischen Größen ist auf die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante für die Aufklärung des Lösungsverhaltens von Hochpolymeren wiederholt hingewiesen worden. So hoben bereits 1920 H. J. H. Fenton und A. J. Berry[2]) hervor, daß für die Löslichkeit von Azetylzellulose in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante besteht. Nach Mardles[3]) existieren hierfür jedoch auch zahlreiche Ausnahmen. Wo. Ostwald[4]) fand 1921 für die Quellung des Kautschuks die Beziehung:

$$\varepsilon \cdot \sqrt[4]{Q} = K .$$

ε = Dielektrizitätskonstante, Q = Quellungsvermögen des Kautschuks. K ist eine Konstante. Obwohl die erhaltenen Ergebnisse durch eine solche einfache Beziehung z. B. bei homologen Lösungsmitteln gesetzmäßig gut erfaßt werden, gilt die Regel doch nur begrenzt[4a]).

Eine weitere Variable für die Lösungsaktivität der Flüssigkeit ist ihre Polarität. Auf die Wichtigkeit der Polarität insbesondere für die Löslichkeit kolloider Substanzen haben schon viele Autoren hingewiesen[5,6,7,8]). So hat auch Highfield[9]) zur Aufklärung des Einflusses des Lösungsmittels die Abhängigkeit der Löslichkeit von ihrer Polarität in Betracht gezogen; er schrieb jedem Radikal einen bestimmten Polaritätsgrad zu. Nur bei einem gleichzeitigen Vorhandensein unpolarer und polarer Gruppen in Lösungsmitteln wird eine Lösung ermöglicht. Demnach läßt sich im allgemeinen durch Zusatz einer zweiten stärker oder schwächer polaren Flüssigkeit die Löslichkeit steigern, falls die erstere Flüssigkeit schwach oder stark polar war. Highfield hat als Maß der Polarität die Dielektrizitätskonstante gesetzt, weil die Polarität der Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstante als grundsätzlich symbat erscheint. Die Dielektrizitätskonstante ist aber nur ein äußerliches makroskopisches Maß der Polarität, die mit den molekularen Eigenschaften nur indirekt verknüpft ist. Die Polarität einer Flüssigkeit wird genauer auch durch die Molekularpolarisation und das elektrische Dipolmoment charakterisiert. Daß die Werte speziell des Dipolmomentes und der Dielektrizitätskonstante durchaus nicht immer symbat gehen — rein statistisch ergibt sich ein Maximum von μ bei mittleren Werten von ε — hat Wo. Ostwald 1928 ausführlich dargelegt. In diesem Sinne wurde die Abhängigkeit der Lösungsaktivität der Flüssigkeit von ihren verschiedenen dielektrischen Größen von Wo. Ostwald und seiner Schule eingehender untersucht[10]). I. Sakurada[7]) fand eine deutliche Parallele zwischen der Quellungsfähigkeit von Azetylzellulose und der dielektrischen Größe $\frac{\mu}{V}$ der Quellungsflüssigkeit, wobei μ das Dipolmoment und V das Molekularvolumen darstellen.

[1]) Siehe z. B. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (Leipzig 1907).
[2]) H. J. H. Fenton und A. J. Berry, Proc. Cambridge Philosoph. Soc. **20**, 16 (1920).
[3]) Mardles, J. Soc. chem. Ind. **42**, 52 (1928).
[4]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **29**, 100 (1921).
[4a]) Vgl. M. Le Blanc und M. Kröger, Kolloid-Z. **33**, 168 (1923).
[5]) Highfield, Z. physik. Chem. **124**, 247 (1926).
[6]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 56, 115; **46**, 266 (1928). Neuere Zusammenfassung: J. Oil and Colour Chemists Ass. **22**, 31 (1939).
[7]) I. Sakurada, Kolloid-Z. **48**, 278, 353; **49**, 52, 178 (1929).
[8]) L. H. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939).
[9]) Highfield, Trans. Faraday Soc. **22**, 57 (1926).
[10]) Arbeiten von Wo. Ostwald, H. Ortloff, W. Haller, I. Sakurada, H. Erbring, W. L. H. Moll und H. Roederer.

Besonders interessant ist die Arbeit von Wo. Ostwald und H. Ortloff[11]). Diese Forscher stellen eine Symbasie zwischen der Lösungsaktivität von Lösungsmitteln gegenüber Azetylzellulose und ihrem dielektrischen Ausdruck μ^2/ε fest. Mit wachsenden Werten dieser Funktion steigt die Lösungsaktivität des Lösungsmittels in der Reihenfolge inaktive, quellende, lösende Flüssigkeiten. W. L. H. Moll[8]) hat diese Arbeiten fortgeführt und die Löslichkeit und Quellbarkeit verschiedener Zellulosederivate sowie Kunststoffe in zahlreichen Lösungsmitteln studiert. Bei der graphischen Auswertung seiner Ergebnisse, insbesondere bei Auftragung der μ^2/ε-Werte gegen σ (Oberflächenspannung) des Lösungsmittels, fand er für das Lösungsgebiet einen Kreis, der umschlossen wird von einer Zone, in der Quellung auftritt. Dieses Quellungsgebiet wiederum wird umschlossen von einer Zone, in dem die Flüssigkeiten sich inaktiv verhalten. In der vorliegenden Arbeit wird der von Takei und Erbring[12]) aufgestellte Ausdruck $\mu^2/\varepsilon\sigma$ als Aktivitätsfaktor für die Löslichkeit der Zellulosederivate, z. B. von Nitrozellulose, Azetylzellulose und Nitroazetylzellulose verwandt.

2. Die Löslichkeit von Zelluloseestern in organischen Lösungsmitteln.

Bekanntlich hängt die Löslichkeit von Zelluloseestern von der Art und Menge der eingetretenen Säuregruppen ab. Außerdem spielen auch die Polarität sowie die sonstigen physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel sowie des Esters eine Rolle. Führt man den neuen Ausdruck $\mu^2/\varepsilon\sigma$ ein und ordnet man die im Schrifttum vorliegenden Ergebnisse in dieser Weise, so erhält man eine gesetzmäßige systematische Verschiebung der Lösungsmittelaktivität von der Nitro- zur Azetylzellulose. Von diesem Gesichtspunkte aus sind die von Moll[13]) erhaltenen Ergebnisse nochmals neu zusammengestellt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle I erhalten.

Die Ergebnisse von Tabelle I werden in Fig. 1 anschaulich wiedergegeben.

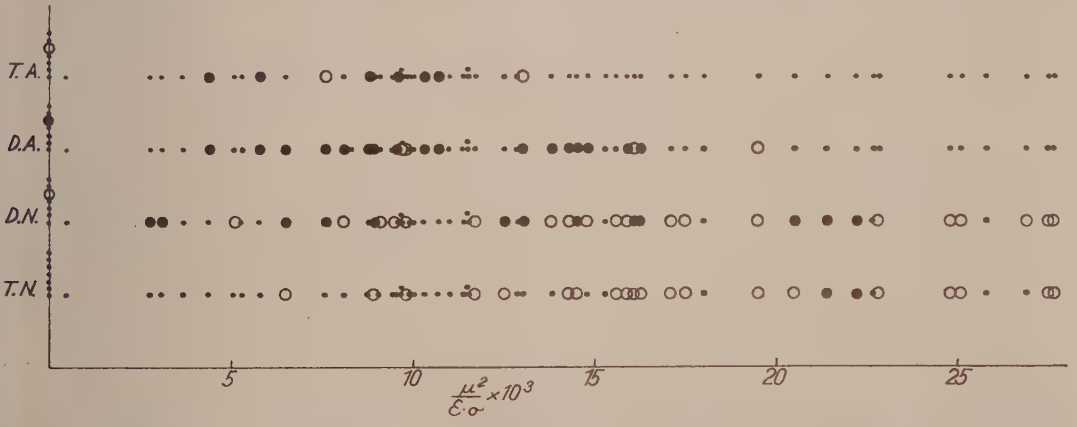


Fig. 1. Löslichkeit der Zellulosederivate (Triazetylzellulose, Diazetylzellulose, Dinitrozellulose und Trinitrozellulose) in verschiedenen Lösungsmitteln.

In dieser Figur sind die verschiedenen Zellulosederivate auf der Ordinate, die Funktion $\mu^2/\varepsilon\sigma$ auf der Abszisse aufgetragen. Eine große schwarze Kreisfläche ● bedeutet „Lösung", eine Kreislinie ○ „Quellung" und ein kleiner schwarzer Punkt „Unlösbarkeit". (T.N. = Trinitrozellulose, D.N. = Dinitrozellulose, D.A.C. = Diazetylzellulose, T.A.C. = Triazetylzellulose.)

Aus Fig. 1 ergibt sich folgendes Bild: Triazetylzellulose ist löslich in den Lösungsmitteln, deren $\mu^2/\varepsilon\sigma \cdot 10^3$-Werte zwischen 4 und 11 liegen. Man findet in keinem anderen Gebiet Löslichkeit.

Die Löslichkeit von Diazetylzellulose erstreckt sich gegenüber Triazetylzellulose über ein etwas größeres Gebiet der $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte. So weisen die Flüssigkeiten mit $\mu^2/\varepsilon\sigma \cdot 10^3$-Werten zwischen 4 und 17 Lösungsaktivität auf mit Ausnahme von Dioxan. In diesem Zusammenhang ist der Hinweis von Interesse, daß bekanntlich das primäre Azetylierungsprodukt im allgemeinen unlöslich

[11]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 25 (1932).

[12]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **95**, 210 (1941).

[13]) L. H. Moll, loc. cit.

Tabelle I. Löslichkeit von Zelluloseestern in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Lösungsmittel	$\mu^2/\varepsilon\sigma \cdot 10^3$	D.N.C.	T.N.C.	D.A.C.	T.A.C.
1	Pentan	0				
2	Hexan	0				
3	Zyklohexan	0				
4	Benzol	0				
5	Tetrachlormethan	0				
6	Schwefelkohlenstoff	0				
7	Dioxan	0	Q		L	Q
8	Wasser	0,5				
9	Formamid	2,8	L			
10	Methanol	3,1	L			
11	Terpentinöl	3,7				
12	Dichloressigsäure	4,4			L	Q
13	Äthanol	5,1	Q			
14	Benzylalkohol	5,3				
15	Phenol	5,8			L	L
16	Furfurol	6,5	L	Q	L	
17	Anilin	7,6	L		L	Q
18	Nitromethan	8,1	Q		L	
19	O-Kresol	8,8			L	L
20	Pyridin	8,9	L	Q	L	
21	Salizylaldehyd	9,1	Q			
22	Nitrobenzol	9,5	Q			
23	Isoamylol	9,6				
24	Dichlormethan	9,6			L	L
25	Dichloräthan	9,7				
26	Piperidin	9,7			Q	
27	Benzaldehyd	9,8	Q	Q	Q	
28	Anisol	9,9				
29	Paraldehyd	10,0				
30	Trichlormethan	10,3			L	L
31	P-Kresol	10,7			L	L
32	O-Chlornitrobenzol	11,0				
33	Bromnaphthalin	11,4				
34	Methylhexalin	11,5				
35	Methyljodid	11,5				
36	Azetophenon	11,7	Q	Q		
37	Äthylglykol	12,5	L	Q		
38	Chlorbenzol	12,9				
39	Essigsäureanhydrid	13,0	L		L	Q
40	Azetylglykolsäureäthylester	13,8	Q		L	
41	Azeton	14,3	Q	Q	L	
42	Milchsäureäthylester	14,5	L	Q	L	
43	Eugenol	14,8	Q		L	
44	Anethol	15,3				
45	Benzylzyanid	15,6	Q	Q		
46	Azetessigsäureäthylester	15,9	Q	Q	L	
47	Methyläthylketon	16,1	L	Q	Q	
48	Methylglykolazetat	16,2	L	Q	L	
49	Zimtaldehyd	17,1	Q	Q		
50	Äthylbenzoat	17,5	Q	Q		
51	Diäthyläther	18,0				
52	Triazetin	19,5	Q	Q	Q	
53	Butylglykol	20,5	L	Q		
54	Äthylglykolazetat	21,4	L	L		
55	Methoxybutanolazetat	22,2	L	L		
56	Azetal	22,7				
57	Äthylazetat	22,8	Q	Q		
58	iso-Amylbenzoat	24,8	Q	Q		
59	Oxalsäurediäthylester	25,1	Q	Q		
60	Salizylsäureäthylester	25,8				
61	Dimethylglykolphthalat	26,9	Q			
62	iso-Butylazetat	27,5	Q	Q		
63	iso-Amylbutyrat	27,6	Q	Q		

Q = quellbar; L = löslich.

oder nur in einer beschränkten Anzahl von Lösungsmitteln löslich ist und erst durch eine Nachbehandlung die für technische Zwecke erwünschte Löslichkeit erlangt. Diese erweiterte Löslichkeit wird durch die hier geschilderten Verhältnisse gut wiedergegeben.

Das Aktivitätsgebiet der Lösungsmittel gegenüber Nitrozellulose verschiebt sich zu noch größeren $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werten. Wir treffen hier Löslichkeit an zwischen 12 und 23. Oberhalb des Wertes 12 für Dinitrozellulose finden wir nur 4 inaktive Lösungsmittel innerhalb von 63 untersuchten Flüssigkeiten. Die Ausnahmen für Dinitrozellulose im Gebiete kleinerer Werte beziehen sich auf Formamid, Anilin, Pyridin, Methanol und Furfurol. Alle diese Lösungsmittel enthalten aber entweder Stickstoff oder die OH-Gruppe. So wird man diesen Löslichkeitsvorgang in erster Linie auf chemische „Ähnlichkeit" zurückführen können, wobei es nicht feststeht, inwieweit hierbei auch rein chemische Vorgänge noch eine Rolle spielen. Auf jeden Fall wird deutlich erkennbar, wie der Schwerpunkt der Löslichkeit in der in Fig. 1 gegebenen Darstellung sich von der Azetyl- zur Nitrozellulose immer mehr nach rechts, d. h. zu Flüssigkeiten mit höheren $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werten verschiebt.

Trinitrozellulose löst sich innerhalb der hier verwandten Lösungsmittel nur noch in zwei (Äthylglykolazetat und Methoxybutanolazetat), deren $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte 21,4 und 22,2 betragen. Das Aktivitätsgebiet — Löslichkeit und Quellung — wird nur noch auf der rechten Seite des Diagramms angetroffen. Auch die bei Dinitrozellulose noch vorhandenen Ausnahmen sind jetzt in Wegfall gekommen.

Vergleicht man also die Löslichkeit der Nitrozellulosen mit der der Azetylzellulosen, so kann man deutlich erkennen, daß Nitrozellulosen im Gebiete großer $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte löslich oder quellbar sind, während Lösung und Quellung der Azetylzellulosen nur bei kleinen $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werten stattfindet. Für diese Verschiebung ist vermutlich auch die geringer werdende Polarität der Ester von Bedeutung. Interessant ist, daß in einem gewissen mittleren Gebiete Dinitrozellulose und Diazetylzellulose, die beide in der Technik wichtige Stoffe sind, gemeinsam in Lösung gehen. Auf diese Frage wird in einer späteren Arbeit noch ausführlich eingegangen werden. Bereits jetzt geht aber einleuchtend hervor, daß zwischen der dielektrischen Funktion $\mu^2/\varepsilon\sigma$ und der Löslichkeit von Zelluloseestern unzweifelhaft eine Beziehung besteht.

3. Die Löslichkeit von Nitroazetylzellulosen.

Im vorangehenden Abschnitt ist gezeigt worden, daß ein Lösungsband von links oben nach rechts unten beobachtet wird, wenn die betreffenden Lösungsmittel nach ihrer physikalischen Funktion $\mu^2/\varepsilon\sigma$ geordnet werden (Fig. 1). Um diese Erscheinung noch genauer zu untersuchen, insbesondere um den Übergang vom Azetyl- zum Nitroester überzeugender festzustellen, wurden Löslichkeitsbestimmungen an gemischten Nitroazetylzellulosen ausgeführt, in denen also die Nitro- und Azetylgruppen in einem Grundmolekül der Zellulose gemeinsam vorhanden sind.

Für die hier untersuchten Nitroazetylzellulosen wurde als Ausgangsmaterial eine Nitrozellulose von N Proz. = 12,9 benutzt. Die Mischester wurden im Azetylierungsmittel von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure hergestellt. Tabelle II zeigt die Zusammensetzung der Azetylierungsmittel sowie die der hergestellten vier Nitroazetylzellulosen.

Tabelle II.

Die Konstitution der Azetylierungsmittel und die Zusammensetzung der Nitroazetylzellulosen.

Konstitution der Azetylierungsmittel					Zusammensetzung der Nitroazetylzellulosen				
Nr. des Esters	Ausgangsmenge (g)	Essiganhydrid (g)	H_2SO_4 (ccm)	Eisessig (g)	N Proz.	NO_3 auf 1 $C_6H_{10}O_5$	CH_3COO Proz.	CH_3COO auf 1 $C_6H_{10}O_5$	Gesamtzahl der veresterten OH-Grupp.
N.C.					12,90	2,55			2,55
1	10	100	0,4	100	10,52	1,83	16,8	0,38	2,21
2	10	100	1,2	100	6,50	0,95	30,2	0,81	1,76
3	10	100	2,0	100	3,74	0,49	42,6	1,39	1,88
4	10	100	2,8	100	2,27	0,28	47,9	1,73	2,01

Die erhaltenen vier Zellulosederivate wurden hinsichtlich der Einwirkung von 13 verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Gleichzeitig wurde die Löslichkeit auch von Nitrozellulose und Azetylzellulose allein untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten. Hierin bedeuten: L = löslich, Q = quellbar.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse aus

Tabelle III. Löslichkeit von Nitroazetylzellulose, Nitrozellulose und Azetylzellulose.

Lösungsmittel	$\mu^2/\varepsilon\sigma \cdot 10^8$	Nitrozellulose	Nitroazetylzellulose Nummer des Esters 1	2	3	4	Azetylzellulose
Ameisensäure	0,67				Q	L	L
Methanol	3,6						
Äthanol	5,1						
Eisessig	7,6			Q	L	L	L
Anilin	8,6				L	L	L
Chloroform	11,4				Q	Q	Q
Azeton	14,7	L	L	L	L	L	L
Methylazetat	15,9	Q	L	L	L	L	L
Äthylformiat	17,5	Q	L	L	L	L	L
Propylazetat	17,9	L	L	L	L	L	
Äthylazetat	22,5	L	L	L	L	L	
Butylazetat	24,2	L	L	L	L	Q	
Amylazetat	27,6	L	L	L	L		

L = löslich; Q = quellbar.

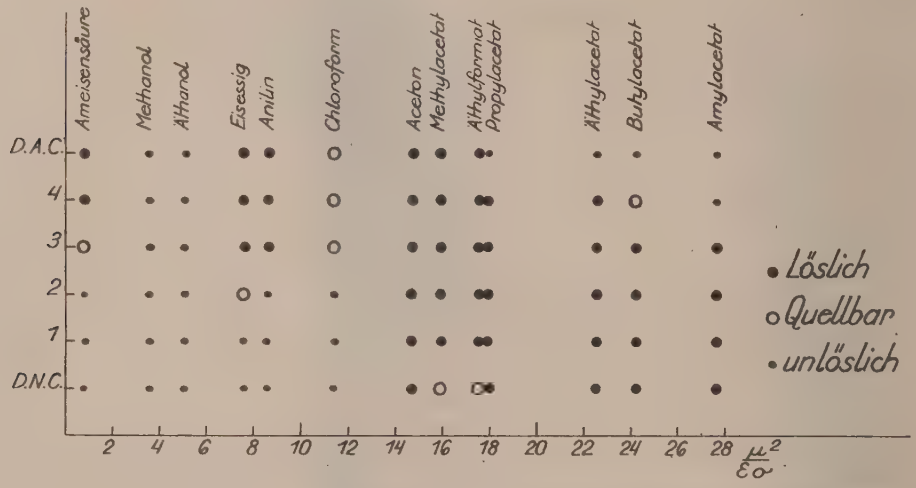


Fig. 2. Löslichkeit der Nitroazetylzellulosen, Diazetylzellulose und Dinitrozellulose.

Tab. III ist in Fig. 2 die Verteilung der verschiedenen Werte von $\mu^2/\varepsilon\sigma$ der verwandten Lösungsmittel und die Einwirkung der Lösungsmittel auf die untersuchten Zellulosederivate graphisch dargestellt. Wie man sieht, gibt es auch hier ein Lösungsband von Azetylzellulose zur Nitrozellulose. Bei Diazetylzellulose erstreckt sich das Lösungsgebiet etwa von $\mu^2/\varepsilon\sigma \cdot 10^8$ 1 ~ 18, bei der Nitroazetylzellulose Nr. 4 etwa von 1 ~ 23, bei der Nitroazetylzellulose Nr. 3 von 8 ~ 28, und bei den Nitroazetylzellulosen Nr. 2 und 1 sowie der reinen Nitrozellulose von 14 ~ 28. Der in Fig. 1 bereits angezeigte Übergang des Lösungsgebietes von Azetyl- zur Nitrozellulose wird durch die hier wiedergegebenen Ergebnisse an den gemischten Nitroazetylzellulosen gefestigt. Die Löslichkeit der Nitroazetylzellulose geht nach und nach zu Lösungsmitteln größerer $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Funktionen über, je mehr die Nitrogruppe im Zellulosemolekül zunimmt.

Zum Unterschied gegenüber den Befunden von Moll[14]) treten bei unseren Ergebnissen geringe Abweichungen auf. So löst sich z. B. unsere Nitrozellulose nicht in Methanol, während dies bei Moll als „Ausnahme" zutraf. Diese geringen Unterschiede sind wohl in der Verwendung eines Ausgangsmaterials anderer Herkunft begründet. Das von uns erhaltene Bild entspricht jedoch genau dem der Auswertung der Mollschen Ergebnisse. Auch wir finden ein gemeinsames Lösungsgebiet für Azetyl- und Nitrozellulose in Lösungsmitteln mittlerer $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte.

[14]) L. H. Moll, loc. cit.

4. Die Löslichkeit der Zellulosederivate in Essigestern.

Zur weiteren Prüfung der neu aufgestellten Aktivitätsbeziehung der Lösungsmittel wurde die Löslichkeit der verschiedenen Zellulosederivate, insbesondere auch der Mischester, quantitativ untersucht. Hierbei wurden als Lösungsmittel fünf verschiedene Essigester genommen, da diese $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte besitzen, die über das ganze Lösungsgebiet verteilt sind.

Die Untersuchungen wurden in der Weise durchgeführt, daß bestimmte Mengen (je 0,1 g) Ausgangsmaterial mit 20 ccm des Lösungsmittels 3 Stunden im Thermostaten bei 25° C geschüttelt wurden. Nach 24 Stunden wurden 5 ccm der überstehenden Lösung abpipettiert und vorsichtig eingedampft. Schließlich wurde der Gehalt an gelöstem Zelluloseester nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bestimmt (Temperatur des Trockenschrankes 105° C). Die Ergebnisse dieser

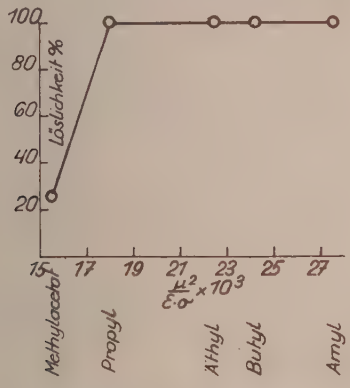


Fig. 3. Löslichkeit der Nitrozellulose in Essigestern.

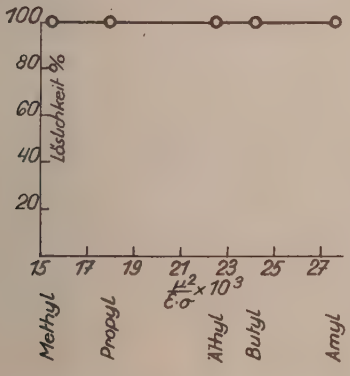


Fig. 4. Löslichkeit der Nitroazetylzellulose Nr. 1 in Essigestern.

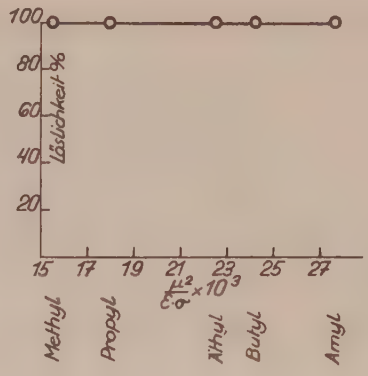


Fig. 5. Löslichkeit der Nitroazetylzellulose Nr. 2 in Essigestern.

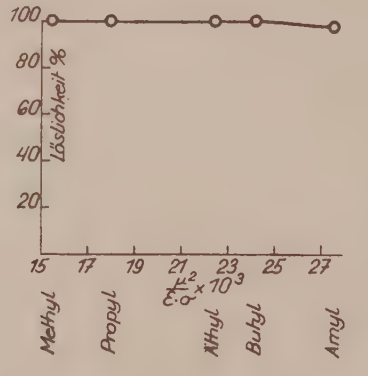


Fig. 6. Löslichkeit der Nitroazetylzellulose Nr. 3 in Essigestern.

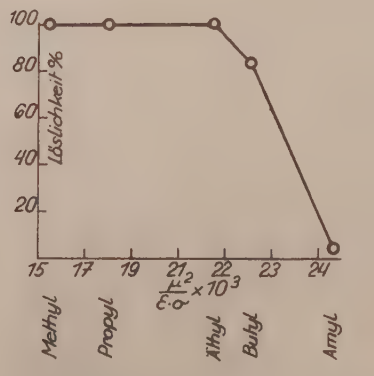


Fig. 7. Löslichkeit der Nitroazetylzellulose Nr. 4 in Essigestern.

Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV. Löslichkeit der Zellulosederivate in Essigestern.

Lösungsmittel	Nitrozellulose	Gelöstes in Prozenten Nitroazetylzellulose			
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Methylazetat . .	25	100	100	100	100
Propylazetat .	100	100	100	100	97
Äthylazetat . .	100	100	100	100	100
Butylazetat . .	100	100	100	100	83
Amylazetat . .	100	100	100	97	4

Das zu den Versuchen verwandte Ausgangsmaterial war das gleiche wie bei Tabelle II. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse in den Fig. 3—7 graphisch dargestellt. Auf der Abszisse sind die $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte der Lösungsmittel, auf der Ordinate die Löslichkeiten in Prozent aufgetragen. Wie man sieht, löst sich Nitrozellulose in Methylazetat mit dem kleinsten dielektrischen Wert zunächst nur unvollkommen auf. Erst bei höheren Werten tritt vollständige Lösung ein. Mit Abnahme der Nitrogruppe im Zellulosemolekül und Zunahme der Azetylgruppe erweitert sich das Lösungsgebiet auch auf das Lösungsmittel mit dem kleinen $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Wert. Bei den Mischestern Nr. 3 und 4 treffen wir abnehmende Löslichkeit bei den Essigestern mit den höheren $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werten an. Wir erhalten also das schon mehrmals hervorgehobene Ergebnis, daß auch bei Untersuchung in homologen Essigestern das Lösungsband sich von Lösungsmitteln mit kleinen zu solchen mit höheren $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werten verschiebt beim systematischen Übergang von der Azetyl- zur Nitrogruppe im Zellulosemolekül. Bei dem Mischester Nr. 4, bei dem die Azetylgruppe vorherrscht, finden wir also bei dem Essigester mit dem größtem $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Wert keine Löslichkeit mehr. Auch die Ergebnisse von Moll geben für unseren Experimentalbefund eine Stütze. Moll fand bei einer Nitrozellulose mit einem N-Gehalt von 12 Proz. Löslichkeit in Methylazetat, dagegen nur Quellung in Äthyl- und Butylazetat. Unsere Nitrozellulose besaß dagegen einen Stickstoffgehalt von 12,9 Proz. Es folgt demnach in Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten Ergebnissen, daß der Stickstoffgehalt der Nitrozellulose auf die Verteilung des Lösungsgebietes einen Einfluß besitzt in der Weise, daß je niedriger die Zellulose nitriert ist, um so mehr verschiebt sich das Lösungsgebiet nach Gebieten kleinerer $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte.

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit von Zellulosederivaten (z. B. Nitrozellulose, Azetylzellulose sowie gemischter Nitroazetylzellulosen) wurde unter dem Gesichtspunkt der Abhängigkeit von Dipolmoment, Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung der Lösungsmittel betrachtet. Es wird hierzu die von Takei-Erbring aufgestellte Funktion $\mu^2/\varepsilon\sigma$ benutzt, die eine Aussage gestattet über das Lösungsgebiet der einzelnen Zelluloseester. So löst sich Azetylzellulose in Lösungsmitteln kleiner $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte, Nitrozellulose dagegen in Gebieten großer $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte, so daß von der Triazetyl- zur Trinitrozellulose ein durchaus systematisch sich verschiebendes Lösungsband beobachtet wird. Dinitrozellulose und Diazetylzellulose besitzen bei mittleren Werten ein gemeinsames Lösungsgebiet.

2. Um den Übergang der Löslichkeit von Azetylzellulose zur Nitrozellulose noch näher zu betrachten, wurden verschiedene Nitroazetylzellulosen hergestellt. Die hiermit durchgeführten Löslichkeitsuntersuchungen beweisen, daß eine regelmäßige Löslichkeitsverschiebung besteht, derart, daß der Zelluloseester um so leichter in Lösung geht in Lösungsmitteln großer $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte, je mehr Nitrogruppen er im Molekül enthält.

3. Die voranstehende Gesetzmäßigkeit wurde an Hand quantitativer Löslichkeitsbestimmungen der verschiedenen Zellulosederivate in homologen Essigestern bestätigt.

4. Das Lösungsgebiet der Nitrozellulose ist abhängig von ihrem Stickstoffgehalt. Je niedriger die Zellulose nitriert ist, um so mehr verschiebt sich das Lösungsgebiet nach Gebieten kleinerer $\mu^2/\varepsilon\sigma$-Werte.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. S. Oguri für seine Anregung sowie sein Interesse an vorliegender Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der Verfasser dankt weiterhin Herrn Prof. Wo. Ostwald für seine freundlichen Ratschläge und Anregungen und insbesondere Herrn Dozent Dr. Erbring für Diskussionen und seine Hilfe bei der Abfassung der Arbeit.

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium für Kunstseide der I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Wolfen, Kreis Bitterfeld.

Die begriffliche und rechnerische Behandlung eines Teilchengrößenabbaues bei der Zellulose.

Von A. Matthes (Dessau). (Eingegangen am 10. Dezember 1941)

In der Chemie der hochpolymeren Substanzen hat sich für die Kennzeichnung der Teilchengröße der Begriff des Polymerisationsgrades große Gebräuchlichkeit erworben, da er durch Benutzung des Grundbausteins als Einheit den Begriff des Molekulargewichtes besonders handlich macht. Die Zweckmäßigkeit des Polymerisationsbegriffes hat jedoch ihre Grenzen. Für den Vergleich von Teilchengrößenabständen, bei denen es auf die Zahl der innewohnenden Bruchstellen ankommt, und für die Behandlung einer Depolymerisation ist er ziemlich schwerfällig. Benutzt man dagegen bei der Bearbeitung solcher Fragen den Begriff des Spaltungsgrades, so ergeben sich in den erwähnten Fällen sehr einfache rechnerische Formen. Auch erlaubt der Spaltungsbegriff eine sehr einfache Stöchiometrie der Bruchstelle. Die Geläufigkeit dieses Begriffes sollte daher der Geläufigkeit des Polymerisationsgradbegriffes nicht nachstehen.

I. Der Spaltungsgrad.

Die Bezeichnung „Spaltungsgrad" ist zum erstenmal von W. Kuhn[1]) gebraucht worden. Dieser Autor versteht darunter das Verhältnis der aufgespaltenen Bindungen zu den ursprünglich vorhandenen Bindungen in einem Zellulosemolekül. In derselben Weise definieren auch Sakurada und Okamura[2]) den Begriff. Während aber die japanischen Autoren dabei von einem praktisch vorkommenden Ausgangspolymerisationsgrad ausgehen und lediglich die neu hinzukommenden Bruchstellen notieren, geht W. Kuhn von einem sehr großen, genauer gesagt, von einem über alle Maßen großen Ausgangspolymerisationsgrad aus und kennzeichnet dadurch mit seinem Spaltungsgrad die gegenüber einem hypothetischen Riesenmolekül überhaupt vorhandenen Bruchstellen.

Wir haben nun bemerkt, daß irgendeine vorliegende Teilchengröße durch den Spaltungsgrad ebenso eindeutig wie durch den Polymerisationsgrad charakterisiert werden kann, wenn man unter Verallgemeinerung des Ansatzes von W. Kuhn den Begriff der Bruchstelle durchweg dahin erweitert, daß man jedes Fadenmolekül formell als Bruchergebnis aus einem über alle Maßen großen hypothetischen Kettenmolekül betrachtet. Diese Möglichkeit wird hervorgerufen durch den Umstand, daß infolge des ganz in die Ferne verschobenen Bezugspunktes der auf diese Weise definierte Spaltungsgrad zum Polymerisationsgrad in einer ganz einfachen und festen Beziehung steht.

Der Spaltungsgrad von Sakurada und Okamura besitzt diesen Vorzug nicht. Er stellt formell stets die Differenz zweier W. Kuhnschen Spaltungsgrade vor und muß im Sinne der hier angestrebten Normierung deshalb als Spaltungsgradzuwachs bezeichnet werden.

Für eine sehr anschauliche Herleitung der Beziehung zwischen Spaltungsgrad und Polymerisationsgrad erweist es sich als zweckmäßig, die W. Kuhnsche Ausgangsdefinition einer kleinen, ganz unwesentlichen Änderung zu unterziehen. Wir definieren den auf das erwähnte Riesenmolekül bezogenen Spaltungsgrad, den wir aus praktischen Gesichtspunkten mit dem durch Maschinenschrift wiedergebbaren Buchstaben *S* bezeichnen, durch das Verhältnis der Zahl der vorhandenen Bruchstellen zur Zahl der im hypothetischen Bezugsmolekül vorhandenen Grundbausteine. Diese Abänderung ist ohne weiteres zulässig, da in dem hypothetischen Riesenmolekül die Zahl der Bindungen und die Zahl der Grundbausteine praktisch gleich gesetzt werden kann. Wir können dann den Spaltungsgrad begrifflich auch formulieren als die Zahl der anteilmäßig auf einen Grundbaustein entfallenden Bruchstellen im besprochenen erweiterten Sinne. Dies erlaubt uns, die Brücke zum Polymerisationsgrad in folgender einfachen Weise zu schlagen:

Denken wir uns unser hypothetisches Riesenmolekül vollständig bis auf die Grundbausteine aufgespalten, so entfällt auf einen Grundbaustein anteilmäßig eine Bruchstelle. Dieser Zustand ist also gekennzeichnet durch den Spaltungsgrad Eins. Ein solcher Spaltungsgrad ist somit identisch mit dem Polymerisationsgrad Eins.

Denken wir uns die Spaltung dagegen nur bis zum Polymerisationsgrad 2 vorwärtsgetrieben, also z. B. bei der Zellulose bis zum Disaccharid, so

[1]) W. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1503 (1930).

[2]) Sakurada und Okamura, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 292 (1940).

entfällt auf einen Grundbaustein anteilmäßig eine halbe Bruchstelle. Der Polymerisationsgrad 2 ist damit identisch mit dem Spaltungsgrad 0,5.

Denken wir uns in Verallgemeinerung dieses Gedankenganges die Spaltung lediglich bis zum Durchschnittspolymerisationsgrad P ausgeführt, so entfällt auf einen Grundbaustein durchschnittlich anteilmäßig $\frac{1}{P}$-tel Bruchstelle, d. h. der Polymerisationsgrad P ist identisch mit dem Spaltungsgrad $\frac{1}{P}$.

Ganz allgemein ergibt sich also zwischen Spaltungsgrad S und Polymerisationsgrad P die rechnerische Beziehung:

$$S = \frac{1}{P},$$

der Spaltungsgrad ist gleich dem reziproken Polymerisationsgrad, so daß man (z. B. für die Zellulose) folgende Tabelle aufstellen kann:

Polymerisationsgrad		Spaltungsgrad
2000	entspricht	0,0005
1000	„	0,001
500	„	0,002
250	„	0,004
200	„	0,005
125	„	0,008
100	„	0,010

Hieraus wird die Richtigkeit unserer Angabe ohne weiteres ersichtlich, daß man den Spaltungsgrad in gleicher Weise wie den Polymerisationsgrad selbst zur Kennzeichnung einer vorliegenden Teilchengröße gebrauchen kann.

Sinngemäß kommt dabei der über alle Maßen hohen Bezugsteilchengröße der Spaltungsgrad Null zu. Dem Abstieg von dieser Teilchengröße bis zum Polymerisationsgrad Eins herunter entspricht ein Anwachsen des Spaltungsgrades von Null bis Eins. Alle theoretisch möglichen Werte des Spaltungsgrades sind also in dieses kleine Intervall eingeschlossen. Das praktisch in Frage kommende Intervall ist noch wesentlich kleiner, es liegt bei der Zellulose, wie gezeigt, zwischen 0,0005 und 0,0100. Zweckmäßig drückt man deshalb den Spaltungsgrad als Vielfaches von 10^{-3} aus, z. B.

$$0{,}500 \cdot 10^{-3}$$
$$1{,}000 \cdot 10^{-3}$$
$$2{,}000 \cdot 10^{-3} \text{ usw.}$$

Die Angabe von drei Stellen hinter dem Komma verbürgt in jedem Falle die notwendige Genauigkeit.

Es wäre abwegig, in der Zusammendrängung der praktisch möglichen Werte auf ein so kleines Intervall einen Nachteil des Spaltungsgradmaßstabes zu erblicken, denn der Gang der Werte in diesem kleinen Intervall entspricht durchaus dem tatsächlich stattfindenden Anstieg der Bruchstellen pro Grundbaustein. Diese Zusammendrängung gibt also vollkommen die Verhältnisse wieder, die bei der Charakterisierung einer Massenaufteilung durch die Zahl der Bruchstellen anstatt durch die Größe der Bruchstücke auftreten, und die gerade bei den hier angeschnittenen Fragen berücksichtigt werden müssen[3]).

Es sei darauf hingewiesen, daß für die rechnerische Behandlung der Hochpolymeren entsprechend dem Spaltungsgrad S der dazu komplementäre Begriff des Bindungsgrades B definiert werden kann. Dieser Bindungsgrad bezeichnet die Anzahl der Bindungen, die bei einer linearpolymeren Substanz anteilmäßig auf einen Einzelbaustein entfallen. Es ist ersichtlich, daß beide Maßstäbe in folgender Weise miteinander verknüpft sind:

Spaltungsgrad		Bindungsgrad
1,0	entspricht	0
0,5	„	0,5
0	„	1,0

d. h. Spaltungsgrad und Bindungsgrad ergänzen sich gegenseitig zu Eins:

$$S + B = 1.$$

II. Die Depolymerisationskinetik des Fadenmoleküls.

Die Depolymerisation am Fadenmolekül stellt begrifflich einen Zuwachs des Spaltungsgrades vor. Sinkt der Polymerisationsgrad von P_0 auf P, so steigt der Spaltungsgrad von

$$S_0 = \frac{1}{P_0} \text{ auf } S = \frac{1}{P};$$

die dann vorliegende Spaltungsgradzunahme wird also wiedergegeben durch

$$S - S_0 = \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}.$$

[3]) Bei Staudinger und Mitarbeitern [Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1574 (1937), Melliand Textilber. **18**, 681 (1937)] findet sich ein dem Spaltungsgrad formal verwandter Begriff, die „Lückenzahl". Die betreffenden Autoren verwenden aber diesen Begriff lediglich in ganz spezieller Bedeutung, nämlich als proportionale Maßzahl für die zwischen den Einzelketten vorhandenen Lücken eines Fasergebildes. Demgemäß unterlassen sie auch die hier folgende Klärung der stöchiometrischen Beziehung von $\frac{1}{P}$ zum Grundmolekül.

Sie ist das, was besonders Sakurada und Mitarbeiter bisher als Spaltungsgrad bezeichneten. Offenbar stellt diese Größe ein charakteristisches Maß für eine erfolgte Teilchengrößenverkleinerung dar, wenn es sich darum handelt, Polymerisationsgradabnahmen miteinander zu vergleichen, bei denen es auf die Zahl der gebildeten Bruchstellen ankommt.

Will man z. B. die Polymerisationsgradabnahme bei einer Baumwolle von 2000 auf 1000 vergleichen mit der Polymerisationsgradabnahme, welche eine Zellwolle vom Ausgangspolymerisationsgrad 250 durch dieselbe Anzahl von Bruchstellen erleidet, so stand bisher folgender Gedankengang zur Verfügung:

Das Baumwollmolekül vom Ausgangswert 2000 bedarf einer Bruchstelle, um auf Polymerisationsgrad 1000 zu kommen. Ruft man in derselben Gewichtsmenge Zellwolle vom Ausgangswert 250, also in 8 Molekülen, ebenfalls eine Bruchstelle hervor, so entstehen daraus 9 Moleküle, also ein Durchschnittspolymerisationsgrad von

$$\frac{8 \cdot 250}{9} = 222{,}2.$$

Der Polymerisationsgradabnahme von 2000 auf 1000 entspricht also eine Polymerisationsgradabnahme von 250 auf 222,2. Für nicht aufeinander abgestimmte Ausgangszahlen gestaltet sich die Berechnung mit Hilfe des Spaltungsgrad-Begriffes formal einfacher:

Der Polymerisationsgradabfall von 2000 auf 1000 bedeutet eine Steigerung des Spaltungsgrades um

$$\frac{1}{1000} - \frac{1}{2000} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Soll bei einer Zellwolle vom Polymerisationsgrad 250 dieselbe Spaltungsgradzunahme hervorgerufen werden, so muß gelten:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{250} = 0{,}5 \cdot 10^{-3},$$

wenn p der gesuchte Polymerisationsgrad ist, d. h.

$$\frac{1}{p} = 0{,}0045 \quad \text{bzw.} \quad p = 222{,}2.$$

Auf diese Weise lassen sich ganz beliebige Polymerisationsgradabstände vergleichen, wenn, was nochmals hervorgehoben werden soll, bei der Betrachtung die Zahl der Bruchstellen maßgebend ist.

Diese Bedingung ist bei Aufstellung einer Depolymerisationskinetik erfüllt, und es läßt sich leicht zeigen, daß bei Benutzung des Spaltungsgradbegriffes die Kinetik der Zertrümmerung von Fadenmolekülen zu formal ganz denselben Fassungen führt, wie sie in den Fällen chemischer Reaktionskinetik aus den Lehrbüchern bekannt sind. Hierfür folgende Beispiele, wobei zwecks Vereinfachung der Betrachtung von einer Einbeziehung der Polymerisatkonzentration abgesehen wurde.

1. Depolymerisationsreaktion nullter Ordnung.

Stellen wir uns ein Fadenmolekül aus gleichen Bausteinen vor, das der Depolymerisation unterworfen wird, indem an einzelnen zufälligen Stellen der Kette ein chemisches Agens angreift. Unter der Voraussetzung, daß alle Bindungen gleichwertig und von gleicher Zugänglichkeit sind, und die Anzahl der dem Angriff ausgesetzten Bindungen sich praktisch kaum verändert, was bei kürzerer Reaktionszeit der Fall ist, wird man erwarten, daß eine konstante Spaltungsgeschwindigkeit auftritt:

$$\frac{dS}{dt} = k$$

oder

$$S - S_0 = k \cdot t,$$

d. h. die Spaltungszunahme verläuft proportional mit der Zeit. S_0 ist hier der Ausgangswert des Spaltungsgrades und die Konstante k der Depolymerisationskoeffizient. Die Form des Verlaufes entspricht einer Reaktion nullter Ordnung. In Lösung sollte die Depolymerisation der Fadenmoleküle tatsächlich in dieser Form verlaufen. Denn im frei schwimmenden Fadenmolekül sind alle Bindungen gleich zugänglich und die Zahl der intakt bleibenden Bindungen ändert sich auch bei beträchtlicher Teilchengrößenverkleinerung nur wenig. Beim Abbau vom Polymerisationsgrad 2000 bis zum Polymerisationsgrad 100 werden z. B. nur 10 Bindungen, also rund 1 Proz. gesprengt.

2. Depolymerisationsreaktion erster Ordnung.

Bei einer längeren Dauer des Depolymerisationsvorganges, welche die Zahl der intakten Bindungen erheblich reduziert, muß die Depolymerisationsgeschwindigkeit proportional der jeweils vorhandenen Bindungen erwartet werden, wofür der erwähnte Bindungsgrad

$$B = (1 - S)$$

einzusetzen ist, also

$$\frac{dS}{dt} = k \cdot (1 - S),$$

woraus durch Integration entsteht

$$\ln \frac{1 - S_0}{1 - S} = k \cdot t.$$

Diese Form des Verlaufs entspricht einer Reaktion erster Ordnung.

3. Depolymerisationsreaktion zweiter Ordnung.

Für die Formulierung des zu erwartenden Depolymerisationsverlaufes am Fadenmolekül, im Falle, daß das spaltende Agens bei der Depolymerisation verbraucht wird, wie es z. B. bei der oxydativen Depolymerisation verwirklicht ist, muß die Depolymerisationsgeschwindigkeit zusätzlich der jeweilig herrschenden Konzentration an Oxydationsmittel proportional gesetzt werden, so daß entsteht

$$\frac{dS}{dt} = k \cdot (1 - S) \cdot [1 - k' (S - S_0)] ,$$

falls man die anfängliche Konzentration gleich 1 setzt und die Konstante k' die Proportionalität des Oxydationsmittelverbrauches mit der Spaltungsgrad-Zunahme $(S - S_0)$ ausdrückt. Diese Form des Verlaufs entspricht einer Reaktion zweiter Ordnung.

Auf die Frage des tatsächlichen Eintreffens dieser Reaktionsformeln bei der hier besonders in Frage gezogenen Substanz Zellulose wird unten zurückzukommen sein.

III. Die Stöchiometrie der Bruchstelle und Endgruppe beim Fadenmolekül.

Ist, wie eben erörtert, der Depolymerisationsvorgang mit einem Verbrauch des depolymerisierenden Agens verknüpft, wie z. B. bei der Alkalizellulosereife oder der Chlorbleiche, so erhebt sich die Frage nach der Zahl der Sauerstoffmoleküle, die pro gebildete Bruchstelle verbraucht werden. Die hierfür anzustellende Rechnung läßt sich unter Zuhilfenahme des Spaltungsgradbegriffes in ziemlich einfacher Weise ausführen.

Der Spaltungsgradzuwachs bezeichnet die auf eine Glukoseeinheit anteilmäßig entfallende Anzahl von Bruchstellen bei einer Depolymerisation und damit die auf 162 g Zellulose entfallende Zahl „stöchiometrischer" Bruchstellen. Will man also die eingangs gestellte Frage beantworten, so ermittelt man die bei einer Depolymerisation von P_0 auf P von 162 g Zellulose verbrauchte Sauerstoffmenge, die man in Mol ausdrücken kann. Die Zahl der Bruchstellen, auf welche man diese Sauerstoffmenge stöchiometrisch beziehen muß, wird angezeigt durch den Spaltungsgradzuwachs

$$S - S_0 = \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} .$$

Dividiert man demgemäß die gemessene Sauerstoffmenge durch diesen Betrag, so erhält man die pro stöchiometrische Bruchstelle verbrauchte Sauerstoffmenge. Der Begriff des Spaltungsgrades führt damit tatsächlich zu einer höchst einfachen Stöchiometrie der Bruchstellen.

Diese Betrachtungen lassen sich erweitern auf die Stöchiometrie der Endgruppe. Der Spaltungsgrad kann mit Rücksicht auf die gegebenen Herleitungen auch bezeichnet werden als die auf eine Glukoseeinheit anteilmäßig entfallende Zahl von Endgruppen und damit als die auf 162 g Zellulose entfallende Zahl „stöchiometrischer" Endgruppen. Deshalb gilt für die Endgruppenbestimmung dieselbe Rechnungsweise wie bei der Stöchiometrie der Bruchstelle, nur daß an Stelle des Spaltungsgradzuwachses der Spaltungsgrad selbst benutzt wird. Da nun bei der Endgruppenbestimmung die Fragestellung umgekehrt wird, indem der Verbrauch durch eine Endgruppe bekannt, der Spaltungsgrad bzw. der daraus errechnete Polymerisationsgrad dagegen gesucht ist, so gilt das Interesse folgender Formulierung:

Ist v der Verbrauch von 162 g Zellulose, V der Verbrauch einer Endgruppe (stöchiometrisch), so gilt wegen

$$V = \frac{v}{S}$$

für den gesuchten Spaltungsgrad

$$S = \frac{v}{V}$$

und für den dazu reziproken Polymerisationsgrad

$$P = \frac{V}{v} .$$

Dabei ist die angewendete Maßeinheit von v und V, da sie sich herausdividiert, gleichgültig.

Aus allen diesen Beispielen geht hervor, daß der Begriff des Spaltungsgrades in der Gestalt des reziproken Polymerisationsgrades für die rechnerische Behandlung der Hochpolymeren sich von großer Zweckmäßigkeit erweist.

IV. Die Verwendung von viskosimetrischen Polymerisationsgraden für depolymerisationskinetische Betrachtungen.

Die Bindung des Spaltungsgrades an den Polymerisationsgrad macht über letzteren Begriff einige Aussagen notwendig. Er bezeichnet die in einem hochpolymeren Makromolekül durch Hauptvalenzen vereinigte Zahl der Grundbausteine, womit zunächst nichts gesagt ist über die Methoden, die zu einer einwandfreien Ermittlung solcher Polymerisationsgrade führen.

Eine geschlossene Meinung in der Wissenschaft besteht darüber, daß vor allen Dingen die osmometrische Methode imstande ist, der obigen Definition entsprechende, „wahre" Polymerisationsgrade zu liefern. Über die weit verbreitete viskosimetrische Methode sind die Urteile in dieser Hinsicht nicht einheitlich. Es würde aber für die Brauchbarkeit des viskosimetrischen Polymerisationsgrades sprechen, wenn es durch dessen Umrechnung in Spaltungsgrade gelänge, eine sinnvolle Kinetik, z. B. der Zellulosedepolymerisation, aufzuzeigen.

Leider besteht nun gerade bei der Depolymerisationsreaktion ein Umstand, welcher die unmittelbaren viskosimetrischen Polymerisationsgrade für eine solche Probe ungeeignet macht, bzw. eine sich herausstellende mangelnde Eignung vorweg entschuldigt, nämlich die Uneinheitlichkeit der Teilchengröße innerhalb der einzelnen Depolymerisate. Bekanntlich wird von den Anhängern der viskosimetrischen Polymerisationsgrade deren Identität mit den wahren Polymerisationsgraden nur dort angenommen, wo es sich um polymer einheitliche Produkte handelt. So haben bereits vor Jahren die Amerikaner E. O. Kraemer und W. D. Lansing[4]), kurz danach W. Kern[5]) und später G. V. Schulz[6]) darauf hingewiesen, daß bei Teilchengrößengemischen, je nach dem Verteilungsgrad, der viskosimetrische Polymerisationsgrad vom wahren Polymerisationsgrad abweichen muß, immer unter der Voraussetzung, daß bei polymereinheitlichen Substanzen beide Größen identisch sind. Im extremen Fall kann die Abweichung bis zu 100 Proz. betragen. Zweifellos stellen die Depolymerisate solche Teilchengrößengemische mit wechselndem Verteilungsgrad vor.

Die hier zugrunde liegenden Verhältnisse sind trotz der erwähnten Veröffentlichungen noch wenig bekannt. Zum Verständnis des folgenden Kapitels sei die Situation unter Zuhilfenahme einiger eigener Versuchsergebnisse allgemein verständlich dargestellt.

Stellt man künstliche Mischungen von Zellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades her, z. B. Polymerisationsgrad 1000 und 500 im Gewichtsverhältnis 0,5:0,5, so zeigt die viskosimetrische Bestimmung der Mischung mit großer Annäherung den Polymerisationsgrad des arithmetischen Mittels, also 750.

Dies wird bestätigt durch die in Tabelle I wiedergegebene Versuchsreihe. Dort wurden 6 verschiedene ausgewählte Zelluloseproben

Linters gebeucht,
Linters gebleicht,
Buchenzellstoff,
Linterszellwolle,
Normalzellwolle,
Normalzellwolle, abgebaut

nach Feststellung ihres viskosimetrischen Polymerisationsgrades zu je zwei reihum im Gewichtsverhältnis 0,5:0,5 gemischt und die Mischung erneut auf viskosimetrischen Polymerisationsgrad geprüft. Wie die drittletzte und vorletzte Kolumne zeigen, fallen dabei Zahlen an, die praktisch mit dem arithmetischen Mittel der jeweiligen Ausgangspolymerisationsgrade übereinstimmen.

Eine genauere Überlegung zeigt nun, daß der wahre Durchschnittspolymerisationsgrad einer Mischung von 0,5 g Zellulose des Polymerisationsgrades 1000 und 0,5 g des Polymerisationsgrades 500 gar nicht 750, sondern 666,7 beträgt, denn der Chemiker versteht unter dem Durchschnittspolymerisationsgrad einer Mischung den Quotienten

$$\frac{\text{Zahl der vorhandenen Grundbausteine}}{\text{Anzahl der vorhandenen hochmolekularen Teilchen.}}$$

Die Anzahl der in 0,5 g vorhandenen Teilchen ist aber bei Polymerisationsgrad 1000 und Polymerisationsgrad 500 verschieden. Wir müssen also in diesem Sinne gar nicht das arithmetische Mittel der eingesetzten Polymerisationsgrade berechnen, sondern für unser Beispiel den Quotienten

$$\frac{1}{\frac{0{,}5}{500} + \frac{0{,}5}{1000}} = 666{,}7,$$

wobei die Teilquotienten im Nenner die Anzahl der Teilchen der beiden Komponenten bedeuten. Das arithmetische Mittel läßt sich hier nur anwenden, wenn man anstatt mit den Polymerisationsgraden mit den Spaltungsgraden operiert und den mittleren Spaltungsgrad auf mittleren Polymerisationsgrad umrechnet:

$$\frac{\frac{1}{500} + \frac{1}{1000}}{2} = 0{,}0015 = \frac{1}{666{,}7}.$$

Dieser wahre Polymerisationsgrad 666,7 ist das, was man unter osmotischem oder osmometrischem Polymerisationsgrad versteht, da die osmometrische Methode auf dem Prinzip der Teilchenzählung beruht.

[4]) E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 (1935); J. physic. Chem. **39**, 153 (1935).

[5]) W. Kern, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 (1935).

[6]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 27 (1936).

Tabelle I.

Zelluloseprobe	Polymerisationsgrad viskosimetrisch gemessen			Arithmetisches Mittel der Mischung	Wahrer Polymerisationsgrad der Mischung
Linters gebeucht	1128	—	—	—	—
Linters gebleicht	—	680	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	900	904	848
Linters gebeucht	1129	—	—	—	—
Buchenzellstoff	—	698	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	921	914	863
Linters gebeucht	1130	—	—	—	—
Linterszellwolle	—	479	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	810	805	673
Linters gebeucht	1134	—	—	—	—
Normalzellwolle, abgebaut	—	106	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	604	620	194
Linters gebleicht	684	—	—	—	—
Linterszellwolle	—	466	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	578	575	553
Buchenzellstoff	736	—	—	—	—
Normalzellwolle	—	241	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	493	489	363
Linterszellwolle	472	—	—	—	—
Normalzellwolle	—	241	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	364	356	319
Linterszellwolle	472	—	—	—	—
Normalzellwolle, abgebaut	—	106	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	286	289	173
Normalzellwolle	241	—	—	—	—
Normalzellwolle, abgebaut	—	106	—	—	—
Mischung 0,5 + 0,5	—	—	168	173	147

Aus der Tabelle I erkennt man (Kolumne 4), daß die viskosimetrischen Polymerisationsgrade der Mischungen z. T. erheblich von deren wahren Polymerisationsgraden abweichen. Die Abweichung ist am größten dort, wo die Differenz in der Teilchengröße der Komponenten am stärksten, d. h. der „Verteilungsgrad" am höchsten ist.

Auf diese Weise ergibt sich folgender allgemeine Unterschied zwischen dem wahren Polymerisationsgrad und dem viskosimetrischen Polymerisationsgrad von Teilchengrößengemischen:

1. Besteht ein Teilchengrößengemisch aus den Polymerisationsgraden

$$P_1,\ P_2,\ P_3,\ \ldots,\ P_n$$

und ist die gewichtsmäßige Konzentration dieser verschiedenen Teilchen

$$c_1,\ c_2,\ c_3,\ \ldots,\ c_n,$$

so errechnet sich der wahre osmotische Polymerisationsgrad aus den Polymerisationsgraden der Einzelbestandteile durch den Ausdruck

$$P_{\text{osm.}} = \frac{\sum_1^n c_i}{\sum_1^n \frac{c_i}{P_i}}, \qquad (1)$$

wo der Index i alle Zahlen von 1 bis n durchläuft. Da allgemein

$$\frac{1}{P_i} = S_i,$$

wo S_i den Spaltungsgrad des betreffenden Einzelbestandteils bedeutet, kann man auch schreiben

$$P_{\text{osm.}} = \frac{\sum_1^n c_i}{\sum_1^n (c_i \cdot S_i)}$$

oder

$$S_{\text{osm.}} = \frac{\sum_1^n (c_i \cdot S_i)}{\sum_1^n c_i}, \qquad (2)$$

wobei $S_{\text{osm.}}$ den Durchschnittsspaltungsgrad der Mischung bedeutet.

2. In demselben Teilchengrößengemisch ergibt die viskosimetrische Methode den Polymerisationsgrad

$$P_{\text{visk.}} = \frac{\sum_1^n (c_i \cdot P_i)}{\sum_1^n c_i} \qquad (3)$$

Die Ausdrücke (2) und (3) bedeuten in Wirklichkeit nichts weiter, als das arithmetische Mittelungsgesetz, einmal angewendet auf den Spaltungsgrad, das andere Mal auf den Polymerisationsgrad.

Den Chemiker interessiert in jedem Falle nur der wahre Polymerisationsgrad. Deshalb erscheinen die Versuche einiger Autoren von Bedeutung, den viskosimetrischen Polymerisationsgrad in den wahren Polymerisationsgrad umzurechnen. Tatsächlich sollte ein solches Verfahren bei den hier in Frage stehenden Depolymerisationsreaktionen prinzipiell möglich sein, weil man bei ihnen eine gesetzmäßige Verknüpfung zwischen erreichtem Durchschnittspolymerisationsgrad und gleichzeitig erreichtem Verteilungsgrad erwarten kann.

Grundlegende Betrachtungen über eine solche Verknüpfung sind in der erwähnten W. Kuhnschen Arbeit enthalten. Sie beziehen sich auf den Fall, daß die Depolymerisation homogen verläuft und von einer einheitlichen, über alle Maßen hohen Teilchengröße ausgeht. G. V. Schulz[7]) ist der Ansicht, daß sich dieselbe Verknüpfung zwischen erreichtem Durchschnittspolymerisationsgrad und Verteilungsgrad wie dort auch in dem Falle ergibt, daß an Stelle eines Abbaues von außerordentlicher Höhe aus, ein Aufbau von unten her nach statistischen Regeln, also eine Polymerisation, vorausging.

Die danach in beiden Fällen in Frage kommende Verknüpfung zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Verteilungsgrad zeichnet sich durch eine gewisse Eigenart aus: Mit abfallendem D. P. ändert sich der Verteilungsgrad gerade in solcher Weise, daß eine Proportionalität zwischen viskosimetrischem Polymerisationsgrad und wahrem Polymerisationsgrad für jedes Depolymerisat aufrecht erhalten wird. Das Verhältnis beider beträgt 2:1, falls man für die Ermittlung des viskosimetrischen Polymerisationsgrades dieselbe K_m-Konstante benutzt, wie bei den entsprechenden einheitlich polymeren Substanzen. Hierauf hat G. V. Schulz[6]) hingewiesen. Dieser Dinge sei hier deshalb Erwähnung getan, weil die erwähnte Proportionalität der beiden Polymerisationsgrade die unmittelbar anfallenden viskosimetrischen Polymerisationsgrade nach ihrer Umrechnung in Spaltungsgrade zur Aufstellung einer Depolymerisationskinetik geeignet machen würde, d. h.

1. würde z. B. für die Zellulose mit Hilfe der unmittelbaren viskosimetrischen Polymerisationsgrade auf diese Weise offensichtlich eine sinnvolle Formulierung der Depolymerisationskinetik erreichbar sein, so bestände eine gewisse Berechtigung zu dem Schluß, daß schon der Verteilungsgrad der Ausgangspräparate durch die dem Ausgangspolymerisationsgrad entsprechende W. Kuhn'sche Verteilungskurve darstellbar ist, was für die Zellulose verarbeitende Industrie nicht ohne Interesse wäre,

2. würde der Verteilungsgrad der künstlichen Polymerisate durch das von G. V. Schulz angegebene Gesetz getroffen sein, so sollte die homogene Depolymerisation solcher unfraktionierter Präparate sich in ihrer Kinetik durch die unmittelbaren viskosimetrischen Polymerisationsgrade sinnvoll formulieren lassen.

Einen weiteren Versuch zur Umrechnung viskosimetrischer Polymerisationsgrade in wahre Polymerisationsgrade haben die beiden japanischen Autoren Sakurada und Okamura[2]) unternommen. Sie wiederholen und ergänzen die W. Kuhn'sche Depolymerisations-Statistik für den Fall, daß die Depolymerisation an einem einheitlichen endlichen Material beginnt und kommen zu folgendem Ergebnis:

Wird ein Ausgangsprodukt mit dem einheitlichen Polymerisationsgrad P_0 auf den wahren oder osmotischen Polymerisationsgrad P abgebaut, so daß eine Spaltungsgradzunahme von

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = \beta$$

besteht, so gilt zwischen dem gemessenen viskosimetrischen Polymerisationsgrad P_v und der zum wahren Polymerisationsgrad P führenden Spaltungsgradzunahme β die Formel:

$$P_v = \frac{1}{\beta^2 \cdot P_0} \cdot \left[2\beta(P_0+1) - \beta^2 P_0 + 2(1-\beta)^{P_0+1} - 2 \right].$$

Man kann mit dieser Formel innerhalb der von P_0 ausgehenden Depolymerisatreihe jeden viskosimetrischen Polymerisationsgrad berechnen, der zu einem wahren Polymerisationsgrad P gehört, indem man zunächst

$$\beta = \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}$$

ermittelt und dies gleichzeitig mit P_0 zahlenmäßig in die obige Formel einsetzt.

Zur Illustration der sich dabei ergebenden Verhältnisse sei der Fall einer Depolymerisation von Baumwolle vom Polymerisationsgrad 2000 durchgerechnet unter der Voraussetzung, daß

1. die Baumwolle Einzelkettenstruktur besitzt,
2. von einheitlicher Kettenlänge ist,
3. die Depolymerisation in homogener Phase, also in Lösung erfolgt, so daß alle Bindungen gleich zugänglich sind.

[7]) G. V. Schulz, J. prakt. Chem. 157, 243 (1941).

Tabelle II.

Viskosimetr. Polymerisationsgrad $P_{visk.}$	Wahrer Polymerisationsgrad $P_{osm.}$	Spaltungsgrad $\left(\frac{1}{P_{osm.}} \cdot 10^3\right)$	$\frac{P_{visk.}}{P_{osm.}}$
2000	2000	0,5	1,000
1885	1667	0,6	1,131
1758	1428	0,7	1,231
1654	1250	0,8	1,323
1472	1000	1,0	1,472
1319	833	1,2	1,584
1155	667	1,5	1,703
911	500	2,0	1,821
754	400	2,5	1,885
640	333	3,0	1,921
489	250	4,0	1,957
394	200	5,0	1,971
198,6	100	10,0	1,986
99,0	50	20,0	1,980
49,0	25	40,0	1,961
18,91	10	100,0	1,891
8,980	5	200,0	1,796
2,998	2	500,0	1,499
1	1	1000,0	1,000

Die Verhältnisse der Tabelle II sind im Polymerisationsgradmaß in Fig. 1a, im Spaltungsgradmaß in Fig. 1b wiedergegeben. Aus Fig. 1a geht hervor, daß in dem Gebiet von Polymerisationsgrad (viskosimetrisch) 2000 bis 1000 die Änderung des Verhältnisses $P_{visk.}/P_{osm.}$ ziemlich stark ist, von 1000 bis 100 dagegen nur noch geringfügig, indem hier eine fast asymptotische Annäherung an das Verhältnis 2:1 erfolgt, jenes

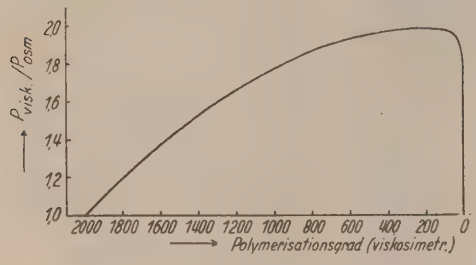


Fig. 1a

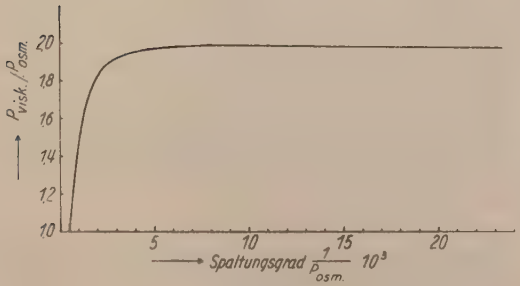


Fig. 1b

Verhältnis, das in dem von W. Kuhn behandelten Fall durchweg Geltung hat. Mit der Annäherung an die totale Depolymerisation erfolgt dann ein fast ruckweises Zurückspringen auf das Ausgangsverhältnis 1:1, weil in diesem Gebiet wieder eine Vereinheitlichung der Kettenlänge erreicht wird.

Diese Verhältnisse werden im Spaltungsgradmaß (Fig. 1b) noch besser wiedergegeben. Hier ist vor allen Dingen ersichtlich, mit welcher Heftigkeit sich das Verhältnis $P_{visk.}/P_{osm.}$ bei Beginn der Spaltung verändert.

Die Nutzanwendung aus diesen Betrachtungen soll im nächsten Kapitel gezogen werden.

V. Die Darstellung einiger Depolymerisationsbeispiele an Zellulose mit Hilfe des Spaltungsgrades.

Eingehende Arbeiten über die Hydrolyse der Zellulosesubstanz liegen hauptsächlich von Alf af Ekenstam[8]) vor. In letzter Zeit haben sich Sakurada und Okamura[2]) und G. V. Schulz[7]) mit den Ekenstam'schen Resultaten beschäftigt.

Aus der Arbeit von G. V. Schulz greifen wir einen Hydrolysierversuch heraus, der ebenso wie die Ekenstam'schen Hydrolysierversuche sich auf in Säure gelöste Zellulose bezieht. Wie schon dargetan wurde, wäre für einen solchen Fall eine Depolymerisationsreaktion erster Ordnung zu erwarten, die sich aber mit sehr großer Annäherung als eine Reaktion nullter Ordnung darstellen lassen müßte, da im Gebiet der Polymerisationsgrade 2000 bis herunter auf 100 die Zahl der noch intakten Bindungen sich lediglich um 1 Proz. vermindert. Demgemäß sollte sich bei der Darstellung des Spaltungsgrad-Verlaufes in Abhängigkeit von der Hydrolysierzeit praktisch eine Gerade ergeben.

In Tabelle III ist der erwähnte Versuch unter Zuhilfenahme des Spaltungsgrad-Begriffes dargestellt, und zwar zunächst unter Verwendung der unmittelbaren viskosimetrischen Polymerisationsgrade. Die ersten 3 Kolumnen enthalten die von G. V. Schulz mitgeteilten abfallenden Polymerisationsgrade und die daraus errechneten Spaltungsgrade. In den nächsten 3 Kolumnen sind die Einzeldaten zur Erlangung einer größeren Zuverlässigkeit der Berechnungspunkte gruppenweise durch arithmetische Mittelbildung der Reaktionszeiten und Spaltungsgrade zusammengezogen und für die sich dabei ergebenden 4 Hydrolysierstufen nach der erwähnten Gleichung für die Reaktion erster Ordnung

$$\ln \frac{1 - S_0}{1 - S} = k \cdot t$$

[8]) Alf af Ekenstam, Zelluloselösungen in Mineralsäure (Lund 1936).

Tabelle III.

Ausgangsdaten: Reaktionsdauer	Ausgangsdaten: Viskosimetrischer Polymerisationsgrad	Spaltungsgrad $\cdot 10^3$	Reaktionskinetik: Reaktionsdauer	Reaktionskinetik: Spaltungsgrad $\cdot 10^3$	Reaktionskinetik: Reaktionskonstante $k \cdot 10^5$
0	1400	0,714	0	0,714	—
12	518	1,931	13,3	2,091	10,32
13	475	2,105			
15	497	2,237			
39	263	3,802	51,5	4,715	7,79
45	237	4,219			
61	186	5,376			
61	183	5,464			
119	113	8,850	139,0	10,107	6,79
159	88	11,364			
207	80	12,500			
208	76	13,158	208,5	13,429	6,14
209	73	13,699			

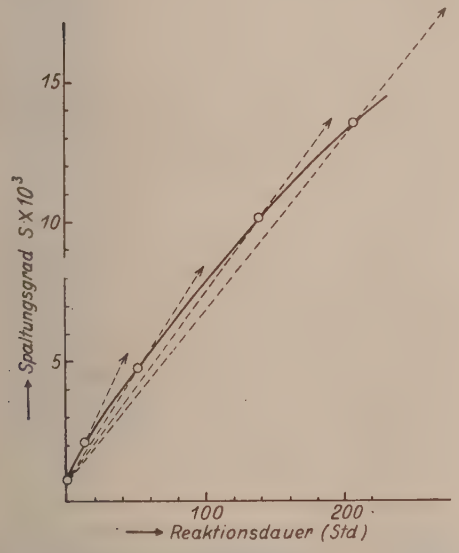


Fig. 2. Gang des Spaltungsgrades S bei der homogenen Säurehydrolyse (nach Daten von G. V. Schulz).

die Werte der Hydrolysierkonstanten k eingetragen. Diese Konstante fällt im Laufe der Reaktion um ca. 40 Proz. ab.

Aus Fig. 2 erkennt man ferner, daß der Spaltungsgrad-Verlauf mit fortschreitender Reaktionszeit von einer Geraden in sehr starkem Maße abweicht.

Die nächstliegende Folgerung, welche man aus diesem unerklärlichen Verlauf der Depolymerisationsreaktion ziehen möchte, ist diejenige, daß bei dem hier verwendeten Zelluloseprodukt die anfängliche Kettenlängenverteilung nicht einem „künstlichen Polymerisat" im Sinne von G. V. Schulz entsprach, somit keine Proportionalität zwischen viskosimetrischem und wahrem Polymerisationsgrad beim Abbau vorhanden sein kann und die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes eine Verfälschung des Bildes herbeigeführt hat. Wahrscheinlich treffen diese Annahmen, die auch G. V. Schulz macht, im Prinzip zu, jedoch teilen wir nicht die Ansicht, daß damit die Angelegenheit hinreichend erklärt sei[9]). Zwar ist es richtig, daß unter der Annahme eines einheitlich molekularen Ausgangsproduktes durch eine Umrechnung der viskosimetrischen Polymerisationsgrade in wahre Polymerisationsgrade die gegen Ende der Reaktion sich ergebenden Reaktionskonstanten mit ungefähr dem doppelten Wert anfallen, aber G. V. Schulz berücksichtigt nicht, daß die starke Verschiebung des Verhältnisses $P_{visk.}/P_{osm.}$ gerade am Anfang der Depolymerisation erfolgen muß, und daß dadurch gleichzeitig auch die Reaktionskonstanten im ersten Teil der Depolymerisation wesentlich höher ausfallen. Nach der Umrechnung der in Tabelle III erhaltenen Daten auf wahre Polymerisationsgrade nach Sakurada und Okamura ergibt sich im Spaltungsgradmaß das in Tabelle IV wiedergegebene Bild.

Tabelle IV.

Reaktionsdauer	Spaltungsgrad korr. $\cdot 10^3$	Reaktionskonstante $k \cdot 10^5$
0	0,714	—
13,3	3,998	24,7
51,5	9,320	16,8
139	20,080	14,1
208,5	26,738	12,7

[9]) J. prakt. Chem. **157**, 243 (1941).

Es kommt also durch einen Rückgang auf den wahren Polymerisationsgrad bei der homogenen Zellulosedepolymerisation durchaus nicht zu einer Beseitigung oder Verminderung des Ganges der Hydrolysierkonstanten, sondern sogar zu einer Verstärkung dieser Erscheinung. Da unsererseits zur Zeit keine Möglichkeit besteht, diese Angelegenheit weiter zu verfolgen, sei die Aufmerksamkeit der Fachwelt auf diesen Gegenstand gelenkt, wobei auch die Brauchbarkeit der Formel von Sakurada und Okamura zur Diskussion gestellt sei.

Während das besprochene Beispiel einen Fall homogener Depolymerisation vorstellt, bei welchem sich die abzubauende Substanz in Lösung befand, prüften wir einige Fälle heterogener Depolymerisation unter Bedingungen, wie sie die sog. Säureempfindlichkeitsprüfung (F Chem 4) der Fachgruppe Chemische Herstellung von Fasern in der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie vorschreibt. Es handelt sich dabei um eine Behandlung von Zellulosefasern in 0,04 n Schwefelsäure bei 95°. Die geprüften Materialien waren Linters, merzerisierte Linters und Linterszellwolle. Der beobachtete Verlauf des aus den unmittelbaren viskosimetrischen Polymerisationsgraden errechneten Spaltungsgrades mit wachsender Reaktionsdauer ist in Fig. 3 wieder-

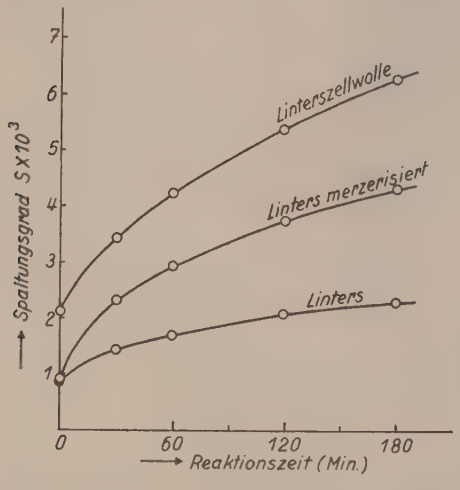


Fig. 3. Heterogene Hydrolyse von Zellulosefasern.

gegeben. Würde der Hydrolysiervorgang, wie man erwarten könnte, von der ersten Ordnung sein, so dürften diese Kurven nur eine äußerst geringe Abweichung von der Geraden zeigen. Sie sind jedoch beträchtlich gekrümmt, und zwar ist die stärkste Krümmung am Beginn der Reaktion vorhanden, d. h. die Hydrolyse setzt am Anfang mit einer erheblich größeren Schnelligkeit ein, als wie sie sich im späteren Verlauf fortsetzt. Auch hier konnte durch Umrechnung in wahre Polymerisationsgrade keine prinzipielle Veränderung des Bildes beobachtet werden.

Etwas komplizierter, aber im Grund ähnlich, sind die Verhältnisse bei dem Depolymerisationsvorgang der Alkalizellulosereife. In Fig. 4 bringen

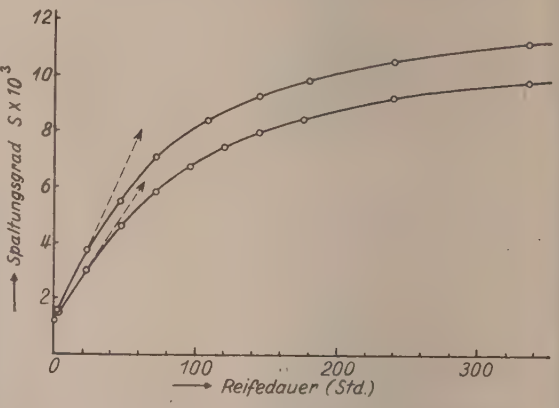


Fig. 4. Alkalizellulosereifeverlauf bei verschiedener Sauerstoffkonzentration.

wir auf Grund eigener Versuche den Spaltungsgradanstieg in der Alkalizellulose mit fortschreitender Reifezeit bei zwei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, wobei in beiden Fällen durch eine besondere Versuchsanordnung diese Konzentration während des Versuchs konstant gehalten wurde. Man erkennt die außerordentlich starke Verzögerung, welche die Bruchgeschwindigkeit mit Anstieg der Reifedauer erleidet und für welche eine Erklärung fehlt. Das einzige begründende Moment für eine Geschwindigkeitsabnahme ist hier, außer der Abnahme der noch intakten Bindungen, eine geringe Abnahme der NaOH-Konzentration. In Prozentzahlen der Ausgangswerte stand aber einer Abnahme der Bindungen um ca. 1 Proz. und einer Abnahme der NaOH-Konzentration um ca. 5 Proz. eine Abnahme der Reifegeschwindigkeit um mehr als 90 Proz. bei Versuchsende gegenüber. Hier unterscheiden sich damit unsere Befunde wesentlich von den Folgerungen einer kürzlich erschienenen Arbeit von O. Eisenhut[10]), worin aus dem Umstand, daß bei der Alkalizellulosereife der Sauerstoff-Verbrauch annähernd der Reifezeit proportional verläuft, auf eine ebenso geartete Bruch-

[10]) O. Eisenhut, J. prakt. Chem. **157**, 338 (1941).

stellenzunahme, d. h. in unserem Sinne auf eine Reaktion nullter Ordnung geschlossen wird.

Auch im Falle der Alkalizellulosereife bringt eine Umrechnung in wahre Polymerisationsgrade keine wesentliche Veränderung des Bildes.

Wir stellen damit fest, daß sowohl bei dem hydrolytischen als auch oxydativen Abbau der Zellulose in allen besprochenen Fällen eine nach der in Frage kommenden Reaktionskinetik nicht zu erwartende Verlangsamung der Depolymerisation mit zunehmender Reaktionsdauer zu beobachten ist, deren Deutung fraglich ist, und die auf jeden Fall die unmittelbaren viskosimetrischen Polymerisationsgrade für die Aufstellung einer Reaktionskinetik ungeeignet erscheinen läßt. Auf die von Staudinger betonte höhere Empfindlichkeit der längeren Ketten kann der Effekt nicht zurückgeführt werden, da eine solche bei der Rechnung mit Bruchstellen von vornherein berücksichtigt wird. Offenbar muß die weitere Forschung entscheiden, ob die beobachtete Eigentümlichkeit in unseren Maßstäben oder in der Natur des Zelluloseaufbaus begründet ist. Das letzte Wort über das interessante Naturprodukt der Zellulose wird man deshalb erst sprechen dürfen, wenn u. a. auch diese erwähnte Absonderlichkeit des Depolymerisationsverlaufes aufgeklärt ist.

Zusammenfassung.

1. Denkt man sich eine Zellulose vom Polymerisationsgrad P durch Depolymerisation aus einem über alle Maßen hohen Polymerisationsgrad entstanden, so wird die dabei durchschnittlich auf einen Glukosebaustein entfallende Zahl der Bruchstellen wiedergegeben durch den reziproken Wert des Polymerisationsgrades:

$$S = \frac{1}{P}.$$

2. Dieser Begriff des Spaltungsgrades erweist sich von besonderer Zweckmäßigkeit für die Formulierung einer Depolymerisationskinetik. Das Maß für irgendeine Depolymerisation ist die Spaltungsgradzunahme, und für die Kinetik der Einzelketten-Polymerisation ergibt sich mittels dieses Begriffes die Erwartung auf Reaktionen nullter, erster oder zweiter Ordnung.

3. Die Spaltungsgradzunahme hat ferner eine stöchiometrische Bedeutung, indem sie die Anzahl der in 162 g Zellulose entstandenen „Mole“ von Bruchstellen oder Endgruppen wiedergibt.

4. Unter dem für die Errechnung der Spaltungsgrade notwendigen Polymerisationsgrad sind die „wahren“ Polymerisationsgrade zu verstehen, wie sie unmittelbar die osmometrische Methode liefert. Auch unter der Voraussetzung ihrer sonstigen Geltung kann die Brauchbarkeit der viskosimetrischen Polymerisationsgrade für die Aufstellung einer Reaktionskinetik von Depolymerisatreihen nicht erwartet werden, weil das Verhältnis $P_{visk.}/P_{osm.}$ wegen der sich bei der Depolymerisation ausbildenden Teilchengrößengemische in dauernder Veränderung begriffen ist, es sei denn, das Ausgangsprodukt besitzt bereits einen Verteilungsgrad, der als Ergebnis der Spaltung einer über alle Maßen großen Teilchengröße betrachtet werden kann. Jedoch sollte wegen der festen Verknüpfung von Durchschnittspolymerisationsgrad und Verteilungsgrad bei der Depolymerisation eines einheitlichen Ausgangsproduktes endlicher Teilchengröße eine Umrechnung der viskosimetrischen Polymerisationsgrade in wahre Polymerisationsgrade für alle Stufen der Depolymerisation möglich sein, wofür Sakurada und Mitarbeiter eine interessante Formel entwickelt haben. Mit ihrer Hilfe wird ein Berechnungsbeispiel für eine Baumwolldepolymerisation aufgestellt.

5. Die mit Hilfe des Spaltungsgrad-Begriffes durchgeführte Betrachtung verschiedener Depolymerisationsversuche bei der Zellulose führt zu dem Ergebnis, daß bei Benutzung der viskosimetrischen Polymerisationsgrade mit fortschreitender Reaktionsdauer eine beträchtliche Verzögerung der Spaltungsgeschwindigkeit zu beobachten ist. Die in der Literatur vertretene Ansicht, daß diese merkwürdige Erscheinung durch den Unterschied zwischen wahrem und viskosimetrischem Polymerisationsgrad hinreichend erklärt wird, bestätigt sich bei einer entsprechenden Umrechnung nicht. Die Frage, ob es sich hier um eine scheinbare Reaktionsbremsung handelt, oder ob eine tatsächliche Verlangsamung vorliegt, erscheint damit vorläufig noch ungenügend geklärt.

* * *

Für die interessierte Förderung der Abhandlung und für wertvolle Hinweise sage ich unserem Laboratoriumsleiter, Herrn Dr. E. Hubert, meinen herzlichsten Dank.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.

Bemerkung zu dem Aufsatz von K. H. Meyer: „Über die Viskosität und das Molekulargewicht von Hochpolymeren."

289. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen.[1])

Von H. Staudinger (Freiburg i. Br.). (Eingegangen am 10. Januar 1942)

In einem in der Kolloid-Zeitschrift kürzlich erschienenen Aufsatz[2]) beschäftigt sich K. H. Meyer eingehend mit den Freiburger Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Viskosität und der Kettenlänge von linear-makromolekularen Verbindungen. Aus dieser Veröffentlichung, wie aus verschiedenen neueren Publikationen[3]) geht hervor, daß dieser Autor seine frühere Micellartheorie[4]) aufgegeben hat, nach der die Kolloidteilchen in Lösung hochpolymerer Substanzen nicht Makromoleküle, sondern Micellen, also Bündel von Hauptvalenzketten darstellen; nach seiner früheren Auffassung sind „Hauptvalenzketten von bestimmter Länge an fest miteinander durch Kohäsion verbunden, so daß sie in Lösung sich nicht voneinander trennen, sondern Micellen bilden"[5]).

In seiner neuesten Publikation beschäftigt sich Meyer in größerem Ausmaß als bisher mit den Messungen des Freiburger Laboratoriums. Leider entsteht aber infolge der lückenhaften Auswahl der Versuche ein unrichtiges Bild[6]) über den Stand unserer Kenntnisse; die folgenden Ergänzungen sollen dem abhelfen.

Daß die Beziehungen zwischen Viskositätszahlen $Z_\eta = \lim \frac{\eta_{sp}}{c}$ und Molekulargewicht (resp. Polymerisationsgrad) bei synthetischen Hochpolymeren nicht proportional verlaufen, daß also die K_m-Werte nicht konstant sind, sondern einen Gang aufweisen, ist durch die Arbeiten von Staudinger-Schneiders[7]) und Staudinger-Warth[8]) bewiesen worden, und die Meyer'schen Ausführungen bieten in dieser Hinsicht nichts Neues. K. H. Meyer verallgemeinert fälschlicherweise diesen Befund und überträgt ihn auch auf Zellulosederivate und Polyester. Dabei berücksichtigt er nicht, daß für eine große Reihe dieser Produkte der Nachweis für die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes geliefert ist. Dies ist z. B. bei den Azetylzellulosen vom $\overline{P}$ 80 bis $\overline{P}$ 780 der Fall, wie aus folgender Tabelle hervorgeht[9]).

Tabelle I. Bestimmung der K_m-Konstanten der Zellulosetriazetate in *m*-Kresol.

Nummer	$\overline{M}$ osmotisch	$\overline{P}$ osmotisch	Z_η	$K_m \cdot 10^4$
1	22800	79	0,053	6,7
2	36000	125	0,083	6,7
3	41700	145	0,086	6,0
4	49000	170	0,099	5,8
5	50000	175	0,099	5,7
6	81000	280	0,181	6,4
7	93000	325	0,215	6,6
8	106000	370	0,245	6,7
9	225000	780	0,521	6,7

Lachs und Grossmann[10]) haben auch bei Azetylzellulosen vom $\overline{P}$ 443 bis $\overline{P}$ 1570 eine Proportionalität zwischen Viskositätszahlen und Polymerisationsgrad festgestellt. Ihre K_m-Konstanten sind aber niedriger als die von Staudinger und Daumiller gefundenen, und zwar infolge unzureichender Versuchsbedingungen[11]) (vgl. Tabelle II).

Aus einem Vergleich der Tabelle II mit der Tabelle I erkennt man, daß Lachs und Grossmann bei ihren Zelluloseazetaten niedrigere K_m-Konstanten finden als bei den Produkten 6 bis 9

[1]) 288. Mitteilung: H. Staudinger, Cellulosechem. Januar-Heft **1942**.

[2]) K. H. Meyer, Kolloid-Z. **95**, 70 (1941).

[3]) K. H. Meyer und E. Wolf, Kolloid-Z. **89**, 194 (1939); Ch. G. Boissonnas und K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20**, 783 (1937).

[4]) K. H. Meyer, Z. angew. Chem. **41**, 935 (1928); Naturwiss. **16**, 781 (1928); Biochem. Z. **208**, 1 (1929).

[5]) Zitiert aus K. H. Meyer, Z. angew. Chem. **41**, 943 (1928).

[6]) Daß die Meyer'schen Darstellungen zu unrichtigen Auffassungen führen, geht aus der Arbeit von M. Lüdtke und H. Felser, Liebigs Ann. Chem. **549**, 21 (1941) hervor; vgl. ferner A. Springer, Kautschuk **17**, 128 (1941).

[7]) H. Staudinger und J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 151 (1939).

[8]) H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940).

[9]) H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 242 (1937), Tabelle 10.

[10]) H. Lachs und A. I. Grossmann, Bl. Acad. Po. (3A) **1939**, II, 200.

[11]) K. H. Meyer bezeichnet diese Arbeit als besonders sorgfältig bzw. in Helv. chim. Acta **24**, 221 (1941): als „un travail approfondi"; vgl. dazu H. Staudinger und K. Eder, J. prakt. Chem. **159**, 39 (1941); G. V. Schulz, J. prakt. Chem. **159**, 130 (1941).

Tabelle II. Werte der Konstante K_m für Azetylzellulosen nach H. Lachs und A. I. Grossmann.

Azetylzellulose	$Z\eta$	$\overline{M}$ osmotisch	$\overline{P}$ osmotisch	$K_m \cdot 10^4$
Chloroform				
aus Linters, Fraktion II	0,4754	453000	1570	3,02
aus Linters, nach dreimaliger Azetylierung, Fraktion III	0,2791	293000	1020	2,74
aus Baumwollzellstoff, Fraktion I	0,2885	259000	899	3,21
aus gereifter Alkalizellulose, Fraktion II	0,1482	141000	490	3,02
aus fertiger Kunstseide, Fraktion II	0,1404	127000	443	3,17
			Mittelwert:	3,03
m-Kresol				
aus Baumwollzellstoff, Fraktion I	0,3344	250000	867	3,86

der Tabelle I, die ungefähr die gleichen Viskositätszahlen besitzen, was auf einen systematischen Fehler bei ihren osmotischen Versuchen hinweist[12]).

Meyer läßt in Tabelle V seiner Arbeit den letzten Wert der Tabelle I weg, ebenso die letzten Werte der Tabelle II; dadurch entsteht der falsche Eindruck, daß die K_m-Konstante bei den Azetylzellulosen einen Gang aufweist.

Als weiteres Beispiel für die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes sei eine Tabelle über Nitromannane angeführt[13]).

Tabelle III. Viskositätsmessungen an fraktionierten Mannannitraten in Azeton.

Nummer	$\overline{P}$ osmotisch	$Z\eta$	$K_m \cdot 10^4$
1	1550	1,4	9,0
2	1110	0,96	8,7
3	200	0,178	8,9
4	83	0,064	7,7
5	46	0,038	8,3
		Mittelwert:	8,5

Wenn in Tabelle 3 der genannten Arbeit K. H. Meyer für Sebazinsäure-Hexandiolpolyester ebenfalls einen Gang der K_m-Konstanten festzustellen glaubt, so scheint ihm bei dieser Arbeit entgangen zu sein, daß bei den höhermolekularen Produkten, die eine niedere K_m-Konstante als die niedermolekularen haben, der Nachweis für das Vorliegen von verzweigten Molekülen durch die Endgruppenbestimmung geführt werden konnte[14]).

Die Versuche von Kraemer und Van Natta über Polyoxyundekansäure bringen einen weiteren Beweis für die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes bei Polyestern[15]) und nicht eine Widerlegung derselben, wie diese Autoren infolge falscher Deutung ihrer Versuche annahmen.

Eine weitere Bestätigung liefern die Untersuchungen von Fordyce und Hibbert[16]) über die Polyäthylenoxyde, eine Arbeit, die von Meyer ebenfalls übersehen ist. Die Autoren fassen das Ergebnis ihrer Untersuchungen folgendermaßen zusammen:

1. "The solution viscosities of long chain polyoxyethylene glycols have been measured in carbon tetrachloride and dioxane at 20, 40 and 60° and agreement with the Staudinger linear relationship between chain length and η_{sp}/c has been obtained in each case.

2. A slightly modified form of the Staudinger equation, viz, $\eta_{sp}/c = K_m' \cdot M + \beta$, is suggested as a more accurate mathematical expression, especially in the case of the lower members of a given homologous series."

In der Tabelle I seiner Arbeit führt Meyer als Beispiel für einen Gang der K_m-Konstanten die Polystyrole an. Diese Frage ist schon früher in der Kolloid-Zeitschrift behandelt worden[17]). Durch Tabelle IV sei nochmals darauf hingewiesen, daß für Polystyrole, die bei gleicher Temperatur dargestellt wurden, das Viskositätsgesetz gültig ist[18]).

[12]) Daß die Konstante $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ für Celluloseazetate richtig ist, konnte durch Endgruppenbestimmung bewiesen werden; vgl. dazu H. Staudinger und K. Eder, J. prakt. Chem. **159**, 39 (1941).

[13]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **155**, 256 (1940); Tabelle 10.

[14]) H. Staudinger und H. Schmidt, J. prakt. Chem. **155**, 129 (1940).

[15]) E. O. Kraemer und F. J. Van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3186 (1932); vgl. dazu H. Staudinger und O. Nuss, J. prakt. Chem. **157**, 283 (1941).

[16]) R. Fordyce und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1915 (1939).

[17]) H. Staudinger, Kolloid-Z. **82**, 130 (1938).

[18]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 184 (1937); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 227 (1939); G. V. Schulz und A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 160 (1941).

Tabelle IV. Beziehung zwischen Viskositätszahlen und Polymerisationsgrad bei fraktionierten Polystyrolen in Toluol (Polymerisationstemperatur 132°).

$\overline{P}$ osmotisch	$Z\eta \cdot 10^2$	$Km \cdot 10^4$
355	2,03	0,525
655	3,08	0,535
910	4,9	0,50
1010	5,4	0,50
1140	6,3	0,51
1680	9,1	0,505
1880	10,4	0,51
3230	17,7	0,51

Gerade die Viskositätsuntersuchungen sind zur weiteren Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Verbindungen von großer Bedeutung[19]). So führten z. B. bei Stärken Viskositätsmessungen, verbunden mit osmotischen Bestimmungen des Teilchengewichtes und chemischen Untersuchungen zu einer neuen Auffassung über den Bau des Stärkemoleküls[20]).

Als Beweis für die Ungültigkeit des Viskositätsgesetzes führt Meyer auch in dieser Publikation seine „Präzisionsmessungen" an Lösungen einiger normaler Paraffine an[21]); denn er findet bei diesen keine konstante Beziehung zwischen den Viskositätszahlen und den Molekulargewichten. Schon in früheren Diskussionen wies ich wiederholt darauf hin[22]), daß Meyer seine Ergebnisse falsch deutet, da bei kurzkettigen Verbindungen ein Gang der Konstanten von vornherein zu erwarten ist, wie dies aus folgender Tabelle hervorgeht:

Tabelle V. Gang der $K_{\ddot{a}qu}$-Werte von normalen Paraffinen mit fallender Kettengliederzahl in CCl_4-Lösung.

Normale Kohlenwasserstoffe	$Z\eta \cdot 10^3$ gefunden	$K_{\ddot{a}qu} \cdot 10^4$ gefunden	$Z\eta \cdot 10^3$ berechnet mit $K_{\ddot{a}qu} = 1{,}07 \cdot 10^4$
$C_{17}H_{36}$	1,36	0,799	1,82
$C_{17}H_{38}$	1,49	0,828	1,93
$C_{19}H_{40}$	1,62	0,853	2,03
$C_{22}H_{46}$	2,07	0,941	2,45
$C_{26}H_{54}$	2,66	1,023	2,78
$C_{30}H_{62}$	3,21	1,069	3,21
$C_{34}H_{70}$	3,72	1,093	3,64

Da Meyer meine wiederholten Entgegnungen nicht berücksichtigt, so möchte ich ihn auffordern, seine Präzisionsmessungen auch an Lösungen von Dekan, Oktan, Hexan in Tetrachlorkohlenstoff auszuführen; dann würde er eine Lösung finden, die annähernd die spezifische Viskosität 0 besitzt, nämlich dann, wenn die Viskosität des gelösten Stoffes gleich der des Lösungsmittels ist; er würde dadurch erkennen, aus welchem Grund bei Stoffen mit kurzkettigen Fadenmolekülen das Viskositätsgesetz nicht gültig ist.

Zusammenfassung.

Zur Berichtigung des Aufsatzes von K. H. Meyer in der Kolloid-Z. **95**, 70 (1941) werden einige experimentelle Belege für die Gültigkeit des Viskositätsgesetzes für linearmakromolekulare Verbindungen gebracht.

[19]) Vgl. dazu die Darstellung dieses Gebietes in Staudinger, Organische Kolloidchemie, II. Aufl. (Braunschweig 1941).

[20]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[21]) K. H. Meyer und A. J. A. van der Wyk, Kolloid-Z. **76**, 278 (1936); Helv. chim. Acta **18**, 1071 (1935).

[22]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 203, 1168 (1936); derselbe und H. Staiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 717 (1935).

Die Strukturen nativer substituierter Zellulosen.

Von Robert Haller (Riehen, Schweiz).

(Eingegangen am 13. Dezember 1941)

Seit einigen Jahren hat die Textiltechnik eine ganze Anzahl von Gespinsten und Geweben in Verwendung und Verarbeitung zu besonderen Zwecken genommen, welche in ihrem färberischen Verhalten sowohl als in ihren physikalischen Eigenschaften weitgehendst verändert worden waren. Vorderhand sind es vorzugsweise aus vegetabilischem Material, speziell der Baumwolle, hergestellte Textilien, welchen diese von gewöhnlichen Gespinsten und Geweben abweichenden Eigenschaften verliehen wurden, doch finden wir vereinzelte Fälle, wo auch auf animalischer Faser ähnliche Effekte hervorgerufen werden.

Es sollen in Nachstehendem keineswegs die neuen künstlichen Fasern, Azetatkunstseide insbesondere, behandelt werden, sondern ausschließlich das Material, das unter Erhaltung der Faserstruktur von unbehandelten Garnen oder Stücken

färberisch abweichendes Verhalten zeigt. Verfahren, welche durch Imprägnierung dem Fasermaterial abnormale Eigenschaften verleihen, sollen hier keine Berücksichtigung finden. Lediglich solche native Fasern, welche durch chemische Substitution in ihrem Verhalten den einzelnen Farbstoffgruppen gegenüber weitgehend modifiziert werden, sollen untersucht, außerdem lediglich vegetabilisches Material, besonders Baumwolle, berücksichtigt werden. Eigentlich begann man schon mit diesen Modifikationen der Baumwolle durch die Erfindung Mercers im Jahre 1844, welcher durch Behandlung von Baumwollgeweben und später Gespinsten mit konzentrierten Ätzalkalien, abgesehen von der Erhöhung des Glanzes der Baumwollfaser, letztere für die Aufnahme von Farbstoffen viel geeigneter machte. v. Kurrer[1]) berichtet, daß man ähnliche Effekte erzielen könne, wenn man statt kaustischer Natronlauge konzentrierte Säuren, insbesondere mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure behandelte Baumwollgewebe anwende, welche noch sattere Farben als solche, welche mit Alkalien verändert wurden, ergeben.

Im Laufe der Jahre wurden diese Verfahren weitgehend ausgebildet; es sei nur an die Veredlung der Baumwolle nach den Patenten der Firma Heberlein in Wattwil erinnert, welche zur Herstellung der bekannten Glasbattiste und Transparentgewebe führten. Neueren Datums war das Verfahren von C. Schwarz, nach welchem die Baumwolle durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure neben wollähnlichem Griff noch eine wesentlich erhöhte Affinität zu Farbstoffen und besondere Aufnahmefähigkeit für saure Farbstoffe zeigt.

Alle diese Verfahren erstrebten vor allem höheren Glanz, wollähnlichen Griff und Erhöhung der Affinität der Faser zu Farbstoffen.

In der Azetatkunstseide erschien wohl zum erstenmal eine Faser auf dem Markte, welche zwar einen sehr hohen Glanz, wie er bisher noch niemals auf Kunstfasern erreicht worden war, besaß, hinsichtlich der Aufnahme von Farbstoffen jedoch vollkommen von den bisher bekannt gewordenen modifizierten Gespinstfasern abwich. Sie zeigte lediglich Aufnahmefähigkeit für basische Farbstoffe, gar keine oder ungenügende gegenüber substantiven Baumwollfarbstoffen. Geringe Quellbarkeit dieser Faser erschien die Ursache dieses Verhaltens zu sein. Man hatte zum erstenmal eine, wie man sich auszudrücken pflegt, „immune" Faser vor sich; der Ausdruck ist der medizinischen Terminologie entnommen. Man fand nun weiter, daß es durch Substitution der Hydroxylgruppen der Zellulose, durch Veresterung und Verätherung von nativer Baumwolle, aber auch von regenerierter Zellulose gelingt, Fasern zu erhalten, welche ohne Strukturveränderung dieselben Eigenschaften wie die Azetatkunstseide aufweisen, nämlich vorzugsweise zu substantiven Farbstoffen ein refraktäres Verhalten zeigen. Solche Gespinste kamen unter dem Namen „Immungarn" oder „Passivgarn" in den Handel und dienten zur Herstellung von weißen oder farbigen Effekten, da es auch gelang, schon gefärbte Gespinste in den gekennzeichneten Zustand überzuführen.

Es wurden in der Folge eine ganze Anzahl Verfahren bekannt, welche durch geeignete chemische Behandlung von Baumwolle derselben Immunität verleihen sollten; Einwirkung von Essigsäureanhydrid, p-Toluolsulfochlorid, Phosphorhalogenide, Zyanurchlorid unter allen möglichen Bedingungen führten zu Fasern, deren Verhalten zu Farbstoffen je nach der Versuchsanordnung eine verschiedene war.

Im allgemeinen zeigten dieselben, wenn sie sich substantiven Baumwollfarbstoffen gegenüber indifferent, „immun", verhielten, erhöhte Affinität zu basischen Farbstoffen. Bisher finden wir bei den sogenannten Immunfasern nahezu ausschließlich entweder Ester organischer Säuren oder durch Verätherung der Hydroxylgruppen des Zellulosemoleküls entstehende Produkte.

Besonderes Interesse besaß zunächst die Untersuchung aller dieser Zellulosederivate hinsichtlich ihres Verhaltens den Zellulosereagenzien gegenüber, insbesondere aber gegen die Jodreagenzien und Quellungsmittel. Dann war weiter das färberische Verhalten interessant. Hinsichtlich des letzteren ergab sich, daß die Aufnahmefähigkeit für substantive Farbstoffe zwar in den allermeisten Fällen nahezu vollkommen unterdrückt war, daß aber bestimmte Ausnahmen bestanden, und zwar zeigte die Färbung in Diaminblau 3 R in allen untersuchten Fällen eine stets deutlich erkennbare Rotfärbung, also denjenigen Farbton, welcher mit diesem Farbstoff auch auf der animalischen Faser erhalten wird. Ganz allgemein zeigt sich vielfach erhöhte Aufnahmefähigkeit für basische Farbstoffe, selbstredend ohne vorherige Anwendung von Beizen, sowie für alle diejenigen Pigmente, welche Azetatkunstseide anfärben, wie beispielsweise die speziellen Azetatkunstseidenfarbstoffe.

Durch Behandlung der mit para-Toluolsulfochlorid behandelten Faser in Äthylendiamin-

[1]) Das Neueste oder die neuesten Entdeckungen und Erfindungen in dem Gebiete der Druck- und Färbekunst (Berlin 1858), 15.

Kupfer beobachtet man zwar unter dem Mikroskop die charakteristischen Bewegungen der Faser, aber zu perlschnurartigen Quellungen kommt es wohl deswegen nicht, weil vor allem die veresterte, äußere Schicht zu massiv ist, dann aber weil die Veresterung der Faseroberfläche keineswegs sehr gleichmäßig vor sich gegangen ist, was am fleckigen Aussehen der Faser, wenn sie mit alkalischem Azoblau behandelt wird, deutlich erkennbar wird[2]).

Nach längerer Behandlung in Äthylendiamin-Kupfer bleiben gewissermaßen nur die äußeren Hüllen der Fasern erhalten, da der innere, noch aus Zellulose bestehende Kern herausgelöst wird. Die unregelmäßig eingedrungene Veresterung wird aber besonders deutlich, wenn man die Faser erst in Jod-Jodkali einige Zeit liegen läßt und dann abgepreßt und unter dem Mikroskop Schwefelsäure von 60° Bé. zutreten läßt. Man erkennt nun, daß sehr rasch an einzelnen Stellen der Faser, wo die Veresterung offenbar nicht genügend tief vorgedrungen war, die blaue Zellulosereaktion erscheint, während andere Partien der Faser noch lange die gelbe Jodfärbung beibehalten, ein Beweis, daß dort der Ester noch unzersetzt vorhanden ist. Mit der Zeit allerdings schreitet die Verseifung des Esters weiter und die Faser färbt sich in ihrem gesamten Ausmaße blau.

Die blaue Zellulosefärbung erscheint bei dieser Behandlung sofort an den feinen Enden der Faser, wo die unveresterte Zellulose der Wirkung des Reagens zunächst anheimfällt.

Wir stellen also fest, daß durch den Immunisierungsprozeß zunächst nur die äußeren Schichten der Faser erfaßt worden sind.

Bekanntlich ist mit Zyanurchlorid[3]) und nativer Faser, diese vorher in Natronzellulose übergeführt, ein Produkt von kräftig refraktärem Verhalten gegen substantive Farbstoffe, ja sogar gegen Küpenfärbungen zu erhalten.

Untersucht man solche Fasern in der oben gekennzeichneten Weise, so finden wir zunächst im Verhalten gegen Äthylendiamin-Kupfer große Analogie mit demjenigen der vorbeschriebenen Immunzellulose. Der Angriff erfolgt erst nach einiger Zeit der Einwirkung, wobei zwar Kugelquellung zu beobachten ist (Fig. 1), die aber unvollständiger ist als bei nativer Baumwollfaser. Es hinterbleibt eine kräftig ausgebildete Lamelle, bestehend aus der unveränderten Zyanurzellulose.

Noch deutlicher tritt diese umgewandelte Lamelle in Erscheinung, wenn die behandelte Faser in 50° Schwefelsäure unter dem Mikroskop beobachtet wird. Die Säure dringt durch die Wandung der Faser durch und löst langsam den aus unveränderter Zellulose bestehenden Kern auf, um die weitaus widerstandsfähigere Schicht von substituierter Zellulose zurückzulassen (Fig. 2). Auch in alkalischer Azoblaulösung erfolgt der Angriff nur nach längerer Einwirkungsdauer, ein Beweis für die kräftige reservierende Wirkung der Zyanurzellulose gegen die Einwirkung von Küpen. In Jod, dann Schwefelsäure, findet man nahezu das Verhalten wie das der p-Toluolchlorid-Zellulose; erst nach geraumer Zeit, nach der Einwirkung der Schwefelsäure, beginnt da und dort die Bildung von blauen Emergenzen, bei denen dann die ganze Faser der Spaltung unter Blaufärbung anheimfällt. Auch hier erkennt man wiederum deutlich, daß der Zyanurisierungsprozeß nur die äußersten Schichten der Faser erfaßt.

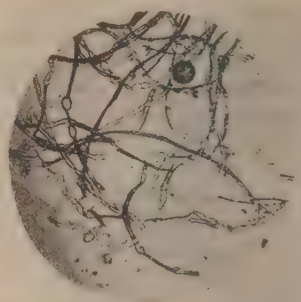


Fig. 1.
Native Zyanurzellulose in Äthylendiamin-Kupfer.

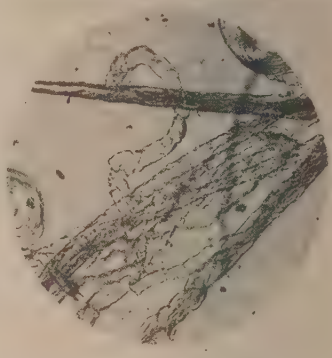


Fig. 2. Zyanurisierte native Zellulose vor Behandlung in H_2SO_4, 50°.

Die nach den Patenten DRP. 555372, Brit. P. 255453, Franz. P. 618686, USAP. 1694526 von

[2]) Helv. chim. Acta **15**, 1337 (1939).
[3]) DRP. 554781 (Ciba).

Heberlein mit Phosphortrichlorid in Xylol veresterte Zellulose verhält sich bei Behandlung mit Quellungsmitteln von den vorbeschriebenen wesentlich anders. Die Faser macht sehr lebhafte Bewegungen im Äthylendiamin-Kupfer und ähnelt hier sehr stark der nativen Zellulose. Die Kugelquellung bleibt zwar aus, aber trotzdem beobachtet man ähnliche Erscheinungen. Das Verhalten in diesem Quellungsmittel steht dem der nativen Baumwolle viel näher als dem p-Toluolsulfochloridester der Zellulose. Die Veresterung erscheint, kenntlich am Verhalten in alkalischem Azoblau, viel gleichmäßiger als beim vorgenannten Ester, da die ganze Faser nach und nach eine sich über die ganze Masse derselben gleichmäßig ausdehnende rote Färbung annimmt.

Wenn man der Faser zunächst Jod-Jodkali, dann Schwefelsäure von 60° Bé. zufließen läßt, so beobachtet man unter dem Mikroskop, daß sie sich sehr rasch und ihrer ganzen Ausdehnung nach blau färbt, daß also dieser Phosphorsäureester der Zellulose von der Schwefelsäure viel rascher verseift wird wie der Ester des p-Toluolsulfochlorids.

Man erkennt auch hier wieder, daß die Veresterung nicht die ganze Fasermasse erfaßt hat, sondern nur die äußeren Schichten der Faser.

Wir kennen nun noch eine Kategorie von Zelluloseester, die von der Firma Sandoz unter dem Namen Passivgarn in den Handel gebrachten azetylierten Baumwollen; Sandoz bezeichnet diese nach dem DRP. 525084, 530395 hergestellten Azetylzellulosen als niedrig azetylierte Zellulosen, als Monoazetylzellulosen[4]). Ohne mich in eine Diskussion darüber einzulassen, ob die Bezeichnung „Monoazetylzellulose" berechtigt ist oder nicht, Heß[5]) bestreitet bekanntlich deren Existenz und will nur ein Gemisch von Triazetat mit unveränderter Zellulose gelten lassen, finden wir hier ein von dem vorbeschriebenen abweichendes mikroskopisches Verhalten. Vor allem hat schon Rheiner (loc. cit.) darauf hingewiesen, daß diese Fasern mit basischen Farbstoffen, dann Azetatseidenfarbstoffen, völlig durchfärbbar sind. Untersucht man weiter das Verhalten dieser Fasern, zunächst in Äthylendiamin-Kupfer, so findet man, daß die Faser sich in diesem Reagens völlig indifferent verhält. Die charakteristischen Bewegungen fehlen, und man erkennt schon daraus, daß die Gesamtmasse der Faser von der Veresterung erfaßt wurde und nicht nur die äußere Schicht derselben.

Dieses Verhalten entspricht demjenigen in alkalischer Azoblaulösung. Die Verseifung tritt erst nach längerem Aufenthalt im Reagens ein und ergreift die Faser gleichmäßig und nicht zunächst stellenweise. Der Verseifungsvorgang macht außerdem nur langsam Fortschritte.

Die Behandlung dieser Faser, erst in Jod, dann in Schwefelsäure von 60° Bé, ergibt auch besondere Kennzeichen. Die gelbgefärbte Faser beginnt sich beim Zutritt der Schwefelsäure lebhaft zu bewegen, doch dauert es geraume Zeit, bis eine Verfärbung nach olive bemerkbar wird. Merkwürdigerweise beginnt diese Verfärbung stellenweise, während andere Partien der Faser noch die gelbe Jodfärbung zeigen. Eigenartig ist die lokale Bildung von blasigen Auftreibungen, welche fast das Aussehen von Kugelquellung annehmen, obwohl für diese Erscheinung die Voraussetzungen durchaus fehlen[6]). Nach und nach färben sich aber die Fasern in ihrem ganzen Umfange blau.

Wir erkennen, daß sich diese Faser von den voruntersuchten, auch in ihrem Verhalten den gekennzeichneten Reagentien gegenüber, durchaus abweichend verhält und durchaus den Eindruck einer homogen modifizierten Faser macht. Die Veresterungen ergeben also, je nach ihrer Art und vermutlich auch der angewandten Methode, Produkte, welche den strukturellen Aufbau des Ausgangsmaterials verschiedenartig beeinflussen können.

Vergleicht man mit der letztgenannten, azetylierten Faser eine solche, welche nach einem anderen Verfahren, und zwar nach dem DRP. 560036 (Ciba) azetyliert wurde, so finden wir auch hier eine Azetylierung, welche allerdings einen höheren Grad erreicht hat wie das Passivgarn, nämlich 54 Proz. Essigsäure enthält, daß die Veresterung ebenfalls die gesamte Fasermasse erfaßt hat, was besonders an der Reaktion mit Jod, dann Schwefelsäure, einwandfrei festzustellen ist, da insbesondere die abgerissenen Enden der Faser auch in der Schwefelsäure nach längerer Zeit die gelbe Jodfärbung erkennen lassen.

In gewisser Beziehung abweichend in seinen Reaktionen von den vorbesprochenen, veresterten Baumwollen verhält sich ein Phthalsäureester dieser Faser, hergestellt durch Behandlung von Baumwolle mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin. In Äthylendiamin-Kupfer findet man Anklänge an die Reaktion auf Baumwolle; die Faser bewegt sich lebhaft, ohne Kugelquellung zu bilden, da-

[4]) Vgl. Vortrag Dr. Rheiner, Herstellung und chemische Eigenschaften der niedrig azetylierten Faserzellulosen. Bull. Soc. Ind. Mulhouse **1933**, 121.

[5]) Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 520 (1924); **57**, 720 (1924).

[6]) Vgl. Helv. chim. Acta **24**, 149.

gegen beobachtet man im Innern der Faser eigenartige spiralige Strukturen, die wir versucht haben im polarisierten Licht, bei X Nikols im Lichtbild festzuhalten (Fig. 3). Im alkalischen Azoblau färbt sich die Faser sehr rasch rot, erst in Jod, dann in Schwefelsäure ebenso rasch blau. Wir haben also hier eine Faser vor uns, die wohl nur recht oberflächlich verestert ist und leicht verseifbar ist. Es ist eigentlich dieses Verhalten absonderlich, wenn man an die große Stabilität der derselben verwandten p-Toluolsulfochlorid-Faser denkt.

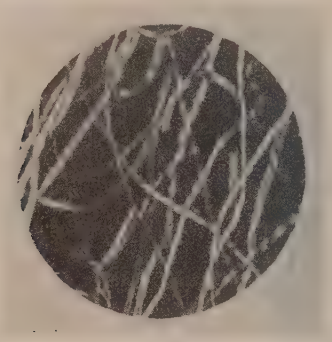


Fig. 3. Phthalsäureester in Äthylendiamin-Kupfer.

Wir haben bisher lediglich Ester der Zellulose in den Kreis der Betrachtungen gezogen, zum Vergleich sollen nun auch einige Äther untersucht werden, zunächst die Allylzellulose, hergestellt auf Basis von Baumwolle nach dem DRP. 569020 (Ciba) mit Allylbromid und Natronzellulose nach Schotten-Baumann. Bei der Behandlung mit Äthylendiamin-Kupfer beobachtet man intensive Bewegung der Faser, ohne daß es indessen zu perlschnurartigen Quellungsbildern gekommen wäre. Auch hier sieht man im Innern der Faser eigenartige spiralige Strukturen.

Im alkalischen Azoblau bleibt die Faser lange Zeit ungefärbt in Übereinstimmung mit der bemerkenswerten Stabilität des Äthers. Erst nach und nach beginnen sich da und dort grüne, dann blaue Flecken zu bilden, dann wird die Faser in ihrem ganzen Umfang von der Reaktion erfaßt. Man erkennt an den zunächst gelbgefärbten Riesenenden der Faser, ohne daß dazu Querschnitte notwendig wären, daß die Verätherung der Zellulose sich auf die ganze Masse der Faser erstreckt.

Auch die Methylzellulose, in der Textiltechnik als „Colloresin" bekannt, ist gegen Jod, dann Schwefelsäure recht widerstandsfähig. Bei dieser Behandlung erkennt man, daß die Verätherung auch hier die ganze Fasermasse erfaßt hat. In Äthylendiamin-Kupfer erfolgt sehr rasche und vollständige Lösung.

Zur Vervollständigung dieser Versuche habe ich zuletzt noch das Modell eines Zelluloseäthers bei Erhaltung der Faserstruktur analog den vorbehandelten Produkten untersucht. Ich habe eine kräftige Viskosefaser, sogenanntes künstliches Roßhaar, mit gelöster Benzylzellulose überzogen. Es könnte also dieses Artefakt mit oberflächlich verätherter Zellulose verglichen werden. Die Herstellung eines brauchbaren Modells war nun keineswegs einfach. Einfaches Tränken von Viskosefäden in gelöster Benzylzellulose gibt unverwendbare Resultate, da die Benzylzelluloselösung schlecht benetzt und den Viskosefaden nur sehr unregelmäßig überzieht. Erst dadurch gelang es, ein halbwegs verwendbares Resultat zu erhalten, daß man in die nur mit einer Öffnung, zum Spinnen von künstlichem Roßhaar bestimmte Spinndüse, einen Viskosefaden einzog, dann in die Spinndüse gelöste Benzylzellulose goß und den Faden so durch die Öffnung zog. Man erhält so eine scheinar gleichmäßige Auflagerung von Benzylzellulose auf dem Viskosefaden als Kern. Unter dem Mikroskop zeigte sich aber, daß der Querschnitt dieses Artefarktes aussah wie Fig. 4. Die Auflagerung war also eine nur scheinbar gleichmäßige, es war vielmehr der Benzylzellulosering über dem Kern zwar geschlossen, aber auf einer Seite zieht sich der ganzen Länge nach eine nur sehr dünne Lage der Benzylzellulose. Außerdem lagerte die Benzylzelluloseschicht nicht unmittelbar auf dem Viskosekern, es war vielmehr ein

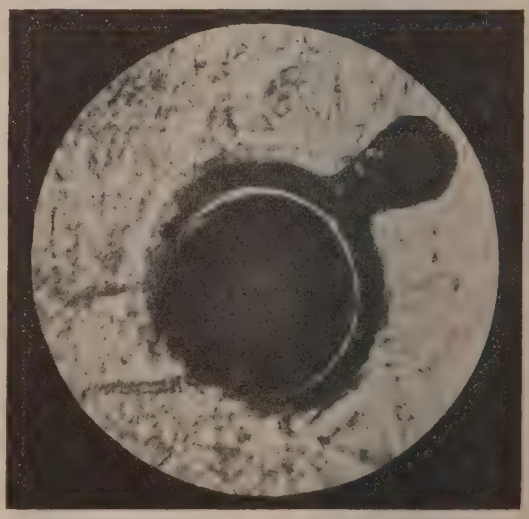


Fig. 4. Querschnitt durch einen mit Benzylzellulose überzogenen Viskosefaden.

kleiner Zwischenraum zwischen beiden vorhanden, wohl daher kommend, daß beide Substanzen nicht ohne weiteres aneinander haften. Man konnte auf einer solchen Faser mit substantiven Farbstoffen einerseits und basischen Farbstoffen andererseits hübsche, klare Doppelfärbungen erhalten. Mit Jod, dann Schwefelsäure verhält sich eine solche Faser einer veresterten Zellulose sehr ähnlich. Gegen die Wirkung des Reagens ist sie ziemlich lange beständig, nur auf der dünnen Stelle, welche sich, wie man es hier sehr deutlich sieht, der ganzen Länge der Faser hinzieht, beginnt die Blaufärbung zuerst.

Selbstverständlich zeigt sich an den Enden des Faserabschnittes die blaue Zellulosereaktion vom Viskosekern sehr kräftig. Gegenüber Äthylendiamin-Kupfer ist das Gebilde sehr beständig, und erst nach längerer Zeit erkennt man schwach blasige Auftreibungen, da die unverhältnismäßig dichte Auflagerung des Äthers der Quellung naturgemäß kräftigeren Widerstand entgegensetzt. Der Modellversuch liegt im Verhalten gewissermaßen in der Mitte zwischen der veresterten bzw. verätherten Zellulose. Er zeigt aber in seinem Verhalten den angewandten Reagenzien gegenüber ungefähr dieselben Erscheinungen wie bei den der modifizierten Zellulosen.

Bei der Zusammenfassung und Übersicht der gewonnenen Resultate fällt uns auf, daß zwar die Verätherung, soweit dieselbe untersucht wurde, stets die Fasermasse in ihrem ganzen Umfang erfaßt. Bei der Veresterung ist keine einheitliche Wirkung festzustellen; nur finden wir hier ausgesprochen oberflächlich umgewandelte Zellulose neben solcher, wo die gesamte Fasermasse von der Veresterung erfaßt wird. Weitergehende Untersuchungen haben nun festgestellt, unter welchen Bedingungen eine nur oberflächliche Substituierung erfolgt und unter welchen die ganze Zellmembran an der Umwandlung beteiligt ist.

Wenn die Verätherung bzw. Veresterung in einem Medium erfolgt, in welchem der entstehende Ester weder löslich noch quellbar ist, bleibt die Substitution deshalb oberflächlich, weil das Veresterungsmittel nicht in die inneren Partien der Fasersubstanz vorzudringen vermag. Solche Verhältnisse haben wir beispielsweise für Zyanurzellulose; diese ist im Medium, dem angewandten Xylol, nicht quellbar. Anders liegen die Verhältnisse bei der Allylzellulose; hier ist das ebenfalls als Reaktionsmedium angewandte Xylol ein Quellungsmittel für den entstehenden Äther und kann daher das Verätherungsmittel die gesamte Fasermasse erfassen. Wählt man im letzteren Falle beispielsweise Benzin als Reaktionsmedium, in welchem Mittel Allylzellulose nicht löslich ist, so wird man an einer solchen Faser mit den gekennzeichneten Reaktionen auch nur eine oberflächliche Substitution feststellen können.

Wir können also grundsätzlich annehmen, daß im Falle der Anwendung eines indifferenten Reaktionsmediums, in welchem das entstehende Substitutionsprodukt quellbar ist, die Umwandlung in den Ester bzw. Äther im Umfange der ganzen Fasermasse erfolgt. Ist aber das entstehende Reaktionsprodukt im Reaktionsmedium nicht quellbar, so erfolgt die Substitution nur auf der Oberfläche der Faser.

Das refraktäre Verhalten all der untersuchten Fasern gegen substantive Färbungen kann meines Erachtens kaum auf chemischen Einfluß zurückzuführen sein. Wir haben in allen Fällen festgestellt, daß die veresterten Partien, seien sie nun nur oberflächlich gelagert oder umfassen sie die ganze Faser, ein außerordentlich reduziertes Quellungsvermögen besitzen. Wir können daraus auf viel dichtere Lagerung der Micelle schließen.

Wir haben weiter gesehen, daß die Immunität gegen substantive Färbung keine absolute ist, daß vielmehr gewisse hochdisperse Anteile substantiver Farbstoffe, welche normalerweise nur die Wolle färben, beispielsweise bei Diaminblau 3 R, alle diese Ester und Äther anzufärben vermögen. Einerseits finden wir eine ausgesprochene Affinität zu basischen Farbstoffen, von denen die meisten in Lösung molekulardispers sind; andererseits darf aber auch nicht übersehen werden, daß beispielsweise Nachtblau, ein basischer Farbstoff, der in Lösung ausgesprochen kolloid ist, und zwar so, daß er von Ultrafiltern aus seinen Lösungen quantitativ zurückgehalten wird, sowohl die Ester, als auch die Äther der Zellulose intensiv färbt. Man kann also die Verdichtung des Substrates durch den Eintritt der verschiedenen veresternden und verätherndn Gruppen keineswegs für die Immunität verantwortlich machen. Bei der Azetatkunstseide hat man vor allem den Mangel an Quellbarkeit als die Ursache für das refraktäre Verhalten bestimmter Farbstoffe angesehen, denn wir wissen, daß dort, wo Azetatkunstseide in gequollenem Zustande zur Färbung gelangt, man vielfach Färbungen erzielt, die bei Anwendung von normalem Material nur unbefriedigende Resultate ergeben. Das mag im Fall der Azetatkunstseide, von der wir wissen, daß die Färbung als Lösungsvorgang des Farbstoffes in der Faser anzusehen ist, Geltung haben, denn es ist bekannt, daß der Quellungszustand die Lösung des Farbstoffes erleichtert; auf die immunisierten

Zellulosen aus nativer Baumwolle, wo immerhin eine Struktur berücksichtigt werden muß, können wir diese Anschauung nicht ohne weiteres übertragen.

Für die Affinität der basischen Farbstoffe kann vielleicht der saure Charakter der veresternden bzw. verätherndn Gruppen eine Erklärung abgeben, wie man beispielsweise die Färbbarkeit von Glas in diesen Farbstoffen auf oberflächliche Bildung von Kieselsäure verantwortlich macht[7]). Für das Verhalten gegen substantive Farbstoffe, das ohne Zweifel an der Spitze des technischen Interesses steht, ist eine ähnliche Erklärung unzulänglich.

Rheiner (loc. cit.) gibt auf Grund der Beobachtung, daß nach dem Azetylierungsprozeß ungenügend getrocknetes Material ein ungenügendes Reservierungsvermögen besitzt, das erst nach völligem Trocknen gut wird, an, daß in gequollenem Zustand die Micellarinterstitien noch so groß sind, daß aus den polydispersen Lösungen von substantiven Farbstoffen gewisse Anteile ins Faserinnere dringen können. Der hochgradige Quellungszustand unmittelbar nach dem Azetylieren bleibt auch beim folgenden Auswaschen erhalten, so daß die nicht getrockneten Fasern ihre Aufnahmefähigkeit für substantive Farbstoffe behalten. Beim Trocknen wird der Quellungszustand aufgehoben. Die Fasern zeigen nach dem Azetylieren eine starke Gewichts- und Volumenzunahme und sind dann vollkommen mit Materie gefüllt. Im Färbebad vermag dann die Faser zu wenig zu quellen, um Amikronen den Zutritt zum Faserinnern zu ermöglichen, so daß die Faser ihre Affinität zu substantiven Farbstoffen verliert, sie ist aus dem aktiven in den passiven Zustand übergegangen, so daß man dieses Material mit Recht „Passivgarn" genannt hat.

Wasser vermag dieses Material nicht mehr zu aktivieren, wohl aber verdünnte Essig- und Ameisensäure. Rheiner faßt die Resultate seiner Überlegungen zusammen, indem er erklärt, daß „das Vorhandensein der Micellarinterstitien das Aufnahmevermögen für substantive Farbstoffe bedingt, das Verschwinden der Micellarinterstitien vermittelt aber das Reservierungsvermögen für substantive Farbstoffe". Nun mag die Auffassung von Rheiner zweifellos Berechtigung haben für Intususzeptionsfärbungen. Diese Art von Färbung spielt aber bei der Anwendung von substantiven Farbstoffen eine nur untergeordnete Rolle, denn die Untersuchung von Querschnitten durch Baumwollfasern, welche in diesen Produkten gefärbt waren, hat in den allermeisten Fällen ergeben, daß der Farbstoff seiner Hauptmenge nach der äußeren Oberfläche der Faser auflagert. Hier spielen naturgemäß Micellarinterstitien keine Rolle, da die Ablagerung ungefähr in der Weise erfolgt, wie der galvanoplastische Abdruck auf der Matrize. Die Kräfte, welche den Farbstoff auf der Faser festhalten, sind ausgesprochene Adhäsionskräfte. Warum im Falle der vorstehend erwähnten Faser hier diese Adsorptionskräfte nicht zur Wirkung gelangen, ist bei dem ausgesprochen adsorptiven Charakter der Verbindung Faser—substantiver Farbstoff nicht erklärlich, hier muß die weitere Forschung einsetzen, um diese eigenartigen Verhältnisse zu erklären.

Daß für diese Art von Farbstoffen die strukturellen Verhältnisse für die Färbung selbst von Einfluß sind, scheint ohne weiteres klar, besonders da man genügend darüber informiert ist, daß der substantiven Färbung nativer Fasern ausschließlich physikalische Ursachen zugrunde liegen. Nachdem wir aber im Nachtblau einen hochkolloiden Farbstoff kennen, der unter anderem auch das „Passivgarn" kräftig anfärbt, trotzdem dort nicht angenommen werden kann, daß die Submikronen ins Innere der Faser dringen können, so muß man für diesen speziellen Fall wohl chemische Einflüsse oben gekennzeichneter Art annehmen, oder dann auch hier die Lösungsfähigkeit des Nachtblau in der Azetylzellulose voraussetzen.

Aus den vorstehenden Untersuchungen geht auch hervor, daß zur Immunisierung von nativen und wohl auch Kunstfasern aus regenerierter Zellulose keineswegs eine Substituierung erforderlich ist, welche die gesamte Substratmasse erfaßt. Es genügt vielmehr eine feine Schicht, welche aber, um im Färbebad regelmäßige Effekte zu ergeben, die Faser möglichst homogen überziehen muß. Je nach dem Charakter dieser Schicht wird die reservierende Wirkung stärker oder schwächer sein, vor allem aber widerstandsfähiger gegen verseifende Einflüsse. Wir sehen, daß z. B. das Passivgarn, welches seiner ganzen Masse nach von der Azetylierung erfaßt wurde, gegenüber verseifenden Agentien um vieles empfindlicher ist als das p-Toluolsulfochlorid-Garn oder die Zyanurzellulose.

Ich habe mir die Mühe gemacht, einzelne Baumwollfasern mit in Azeton gelöster Azetylzellulose (Zellanese) zu überziehen. Ich habe diese Imprägnierung einige Male wiederholt, um auf der Faseroberfläche eine gleichmäßige Schicht von Azetylzellulose abzulagern. Behandelt man

[7]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 223.

eine solche präparierte Faser mit Jod und Schwefelsäure, so beobachtet man genau dasselbe, was bei den immunisierten Fasern unter denselben Umständen eintritt, eine gelbbraune Färbung der Faser. Am Ende der Faser, welche von der Azetylzellulose nicht bedeckt war, zeigt sich die normale Zellulosereaktion.

Vergleicht man damit das Verhalten verätherter Baumwolle, so werden wir feststellen, daß die vordem angewandten Reagenzien nicht vollkommen kongruente Wirkungen zeitigen. Eine Allylzellulose zeigt beispielsweise bei der Anwendung von Äthylendiamin-Kupfer kaum Quellung. Erst nach einiger Zeit zeigen sich an den einzelnen Fasern da und dort kleine blasenartige Ausstülpungen, wohl an Stellen, wo die Immunisierung, d. h. die Verätherung, nicht genügend durchgegriffen hat. Ähnlich verhält sich der Äthyläther der Baumwolle bzw. Zellulose gegenüber demselben Reagens. Ganz abweichend von den veresterten Zellulosen zeigen die verätherten Fasern auf den Querschnitten nach Behandlung mit Jod und Schwefelsäure rein gelbe Färbung. Eine Differenzierung in eine äußere gelbe Schicht und eine innere mächtige, blau gefärbte, ist nach Behandlung mit Jod, dann H_2SO_4 nicht zu beobachten. Die Einwirkung der verätherndn Reagenzien hat also die ganze Fasermasse erfaßt, im Gegensatz zu den oben untersuchten Zelluloseestern.

Eigenartiges Verhalten zeigen verätherte Zellulosen einerseits und Zelluloseester andererseits beim Behandeln mit heißem Alkali. Während erstere kaum eine Veränderung erkennen lassen, die verwendete Lauge nicht gelb färben, ebensowenig den charakteristischen Beuchflottengeruch geben, nach der Behandlung mit Jod und Schwefelsäure nach wie vor die gelbe Färbung zeigen, verhalten sich die Zelluloseester ganz anders. Die heiße Lösung färbt sich gelb und gibt den genannten Geruch unverkennbar. Nach gründlichem Auswaschen und Behandeln mit Jod-Schwefelsäure erhält man die normale Zellulosereaktion nach einiger Zeit wieder.

Eigenartig ist das Resultat der Verseifung von in Cibacetfarbstoffen gefärbten Azetatkunstseiden. Wenn man die Verseifung mit der in Alkohol getränkten, gefärbten Faser vornimmt, so vollzieht sich diese Reaktion nach den Untersuchungen von mir und Ruperti[8]) durch die ganze Fasermasse, während sie bei der Behandlung in verdünnter Lauge allein, ohne den quellenden Alkohol von außen, schichtenweise nach dem Innern der Faser fortschreitet[9]). Die gefärbte Faser zeigt nach der Verseifung eine vollkommene Verlagerung und Konglomeration des Pigmentes zum Teil zu wohl ausgebildeten Kristallnadeln. Verseift man in Cibacetblau gefärbte Azetatkunstseide ohne Zuhilfenahme von Alkohol, so dringt die Reaktion, wie erwähnt, von außen gegen das Innere vor. Unterbricht man den Prozeß vor der völligen Verseifung, so beobachtet man unter dem Mikroskop einen blauen Kern, umgeben von einer farblosen Hülle, in welcher eingebettet das Pigment in Form von feinen Körnern bemerkbar wird, die bei Anwendung von stärkeren Vergrößerungen als wohl ausgebildete Kristalle erscheinen.

Führt man den Verseifungsprozeß unter Zusatz von etwas Alkohol bei Kochhitze durch, so wird man die rasche Verseifung am Zusammenballen der gefärbten Faser erkennen, gleichzeitig aber eine intensive Färbung der Lauge, infolge Übergang des Farbstoffes aus der verseiften Faser in die Flüssigkeit beobachten.

Wesentlich anders verhält sich bei einer analogen Behandlung ein Zelluloseäther, z. B. Allylzellulose. Dieselbe färbt sich in Cibacetfarbstoffen nahezu so intensiv an wie Azetatkunstseide. Verseift man dieselbe in Cibacetfarbstoffen gefärbten Immunfasern, mit oder ohne Zusatz von Alkohol, so wird man keine Färbung der Lauge, also keine Veränderung der Färbung, d. h. des Komplexes Faser—Farbstoff beobachten, da der Zelluloseäther bei dieser Behandlung intakt bleibt, das heißt, seine innere Struktur und die Anordnung der Micellen nicht verändert, bleibt auch die Färbung erhalten. Untersucht man die Faser nach der Behandlung unter dem Mikroskop, so zeigt sich eine vollkommen homogene Färbung ohne eine Spur von Farbstoffaggregation.

Färberisch verhalten sich die geschilderten, chemisch veränderten Fasern gleichartig; in substantiven Farbstoffen erfolgt keine oder nur sehr blasse Färbung. Intensiv ist die Färbung mit basischen, dann in den Farbstoffen, welche Azetatkunstseide anfärben. Ganz eigenartig ist das Verhalten sämtlicher genannter Fasern beim Färben in Diaminblau 3 R. Alle diese Produkte färben sich analog der Wolle rot, also in der Faser der hochdispersen Phase dieses polydispersen Farbstoffes an.

Wie bei der Jod-Schwefelsäurereaktion verhalten sich Fasern, die in einer Lösung von Azetylzellulose überzogen waren, mit Diaminblau 3 R gefärbt. Man beobachtet unter dem Mikroskop deutlich die rote Färbung der mit Azetylzellulose

[8]) Haller und Ruperti, Leipz. Mschr. **40**, H. 9 und 10 (1925).

[9]) Helv. chim. Acta **15**, 1337 (1920).

überzogenen Faserpartien, daneben die normal blaue derjenigen Faserpartien welche nicht mit Azetylzellulose überdeckt sind.

Unzweifelhaft steht fest, daß die immunisierte Faserschicht jede Quellungsfähigkeit verloren hat. Wir sehen, wie das Kupferoxydammoniak nicht imstande ist, dieselbe Reaktion wie bei unbehandelter Baumwolle hervorzurufen, weil im Gegensatz zur natürlichen Kutikularschicht der letzteren, die gewissermaßen künstlich erzeugte Kutikularschicht infolge völlig mangelnder Quellungsfähigkeit den Zutritt des Reagens zur im Innern der Faser liegenden, unveränderten Zellulose verhindert. Nur an Stellen, wo aus bestimmten Ursachen eine Immunisierung nicht stattgefunden hat, sehen wir durch die Wirkung des Kupferoxydammoniaks die bekannten tonnenförmigen Ausstülpungen entstehen.

Hinsichtlich des Aufnahmevermögens von Farbstoffen ist jedenfalls bemerkenswert, daß Diaminblau 3 R in der Farbe der hohen Dispersität rot färbt, und zwar alle die untersuchten Immunfasern, mehr oder weniger intensiv, aber ohne Ausnahme. Diese Erscheinung läßt, wenn wir uns die andern Orts[10]) gemachten Beobachtungen zunutze machen, darauf schließen, daß bei den Zelluloseestern und den Zelluloseäthern die modifizierte Schicht oder aber die ganze Fasermasse einen von unbehandelten Fasern verschiedenen Aufbau zeigt, daß vermutlich die absolute Oberfläche, also die Gesamtoberfläche der Micelle, möglicherweise auch deren Anordnung eine andere ist als bei normaler Baumwollfaser.

Das abnormale Verhalten der immunisierten Fasern beim Färben mit Vertretern der verschiedenen Farbstoffklassen beruht also keinesfalls auf dem von der normalen Faser abweichenden chemischen Aufbau, sondern wohl ausschließlich auf den veränderten physikalischen Eigenschaften der modifizierten Fasern.

Wenn wir die einzelnen Farbstoffklassen hinsichtlich ihres Färbevermögens gesondert betrachten, so ist zunächst das negative Verhalten der substantiven Baumwollfarbstoffe besonders auffällig. Wir wissen aus früheren Untersuchungen[11]) der direkten Baumwollfärbungen, daß vorzugsweise die äußere Oberfläche der Faser maßgebend ist. Nun hat an sich die Größe dieser Oberfläche durch die Immunisierung kaum wesentlich Veränderungen erlitten; sie kann höchstens größer geworden sein, denn durch die Einlagerung von Azetylgruppen, p-Toluolsulfonsäureresten, wird mindestens eine Verdichtung der Fasersubstanz, möglicherweise auch eine Oberflächenvergrößerung erfolgen, was schon aus der zum Teil sehr beträchtlichen Gewichtszunahme des der immunisierenden Behandlung unterworfenen Materials hervorgeht. Einer Messung der dadurch hervorgerufenen Veränderung der äußeren Oberfläche der Faser stellen sich, wie leicht denkbar, große experimentelle Schwierigkeiten entgegen.

Die fehlende Quellbarkeit der immunisierten Faserschichten ist ohne Zweifel für das fehlende Adsorptionsvermögen substantiven Farbstoffen gegenüber verantwortlich zu machen. Wir wissen, daß insbesondere das Fehlen der Quellungsfähigkeit der Azetatkunstseide die Färbung in direkten Baumwollfarbstoffen verhindert und daß man durch Anwendung von Quellungsmitteln eine solche Färbung bewirken kann. Überzieht man eine normale Baumwollfaser mit einer Schicht eines Esters oder eines Äthers, ein Verfahren, das in anderer Absicht oben schon angewendet wurde, und färbt in einem substantiven Farbstoff, so wird man nur die Stellen der Faser gefärbt finden, welche ohne Überzug geblieben sind. Alle übrigen Partien der Fasern sind immun geworden. Wir haben also in dieser Weise genau denselben Effekt beim Färben, wie wenn chemisch veränderte Zellulose verwendet worden wäre.

Auffallend ist die Färbbarkeit der Immunzellulosen in basischen Farbstoffen; die Untersuchungen solcher Fasern haben in einzelnen Fällen rein äußerliche Ablagerung der Farbstoffe ergeben. Man kann diese Anfärbbarkeit mit basischen Farbstoffen auf die Anwesenheit von sauren Gruppen zurückführen, die ja im heißen Färbebade, selbst durch partielle Verseifung, entstanden sein können. Sicherlich haben wir hier ähnliche Verhältnisse wie bei der Färbbarkeit des Glases in basischen Farbstoffen, wo die Färbung wahrscheinlich vermittelt wird durch sich an der Oberfläche des Glases bildende feinste Schichten eines Kieselsäuregels[12]).

Daß die an sich unlösliche Azetatkunstseide färbenden Cibacetfarbstoffe die immunisierten Fasern färben, überrascht weniger bei der Übereinstimmung im Verhalten der immunisierten Faserschichten mit der Azetatkunstseide selbst. Bemerkenswert ist, daß bei der Verseifung hier und dort das Pigment, infolge Veränderung der Bedingungen, welche für die feste Lösung maßgebend sind, eine vollkommene Verlagerung und Konglomeration erleidet, daß diese eingreifenden

[10]) Kolloid-Z. **94**, 199 (1941).
[11]) Loc. cit.
[12]) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), 223.

Veränderungen jedoch bei den Zelluloseäthern, welche schwer verseifbar sind, vollkommen ausbleiben.

Es ist bekannt, daß auch die natürliche Kutikula des Baumwollhaars bis zu einem gewissen Grade immunisierend wirkt. Rohe Baumwolle färbt sich in allen Farbstoffen wesentlich schlechter als eine Faser, der durch die bekannten Behandlungen in der Bleiche, die der Kutikula eingelagerten Hemizellulosen, Fett- und Wachsarten entzogen worden sind. Wenn in diesem Falle schon durch adsorptiv an die äußerste Schicht der Baumwollfaser gebundene Körper eine kräftige Verdichtung derselben hervorzurufen vermögen, wieviel mehr wird eine Schicht wirken, deren Masse chemisch verändert worden ist! Die zweite Art der untersuchten Fasern, die Zelluloseäther, zeigen in ihrem Verhalten den Reagenzien, dann den Farbstoffen gegenüber außerordentliche Übereinstimmung mit den Kunstseiden, insbesondere aber der Azetatkunstseide. In beiden Fällen haben wir Fasern vor uns, deren ganze Masse chemisch modifiziert worden ist.

Das physikalische Verhalten sowohl der veresterten als auch der verätherten Zellulose stimmt in vieler Hinsicht vollkommen miteinander überein. Es sei besonders auf die fehlende Quellungsfähigkeit dieser Körper hingewiesen sowie auf die Fähigkeit, mit verschiedenen unlöslichen Farbstoffen feste Lösungen zu bilden. Es ist aber zu betonen, daß es sowohl bei der Veresterung als auch bei der Verätherung durchaus von den Versuchsbedingungen abhängt, ob die Substitution der nativen Faser nur oberflächlich erfolgt oder die gesamte Fasermenge erfaßt. Ist der entstandene Ester oder Äther im Reaktionsmedium quellbar, so kann die Substitution bis ins Innere der Faser vordringen; fehlt diese Quellbarkeit im Reaktionsmedium, so bleibt sie oberflächlich. Man hat es also in beiden Fällen der Veresterung und Verätherung in der Hand, durch zweckmäßige Auswahl des Reaktionsmediums den Umwandlungsvorgang der nativen Faser auf die Oberfläche zu beschränken oder die Faser völlig erfassen zu lassen.

Zusammenfassung.

Zur Untersuchung gelangten nur native Zellulosen, und die Substitution wurde nur unter Erhaltung der Faserstruktur vorgenommen.

Es wird untersucht, wie sich die verschiedenen Substitutionsprodukte der Zellulose, insbesondere die Ester und Äther derselben, gegen die bekannten Zellulosereaktionen Äthylendiaminkupfer sowie die Jodreagenzien verhalten. Diese Untersuchungen ergaben, daß je nach den Versuchsbedingungen Fasern mit nur oberflächlicher, dann wieder solche mit durchgreifender Substitutierung resultieren, je nachdem das Reaktionsmedium für den entstehenden Ester oder Äther als Quellungsmittel wirkt oder nicht.

Auch an Hand von Modellversuchen wurden die erhaltenen Resultate verifiziert.

Die sogenannte Immunität der substituierten Fasern insbesondere gegen substantive Färbung, wird auf Oberflächenwirkung zurückgeführt, da bekanntlich die substantive Färbung auf nahezu ausschließlicher Appositionsfärbung beruht.

Bemerkenswert ist, daß gewisse substantive Farbstoffe, beispielsweise das Diaminblau 3 R, alle diese immunisierten Fasern anfärbt, nicht aber in für normale Baumwolle bekanntem, blauem Farbton, sondern rot, wie die animalische Faser. Es ist nun bekannt, daß der rote Farbton derjenigen der Fraktion höchster Dispersität entspricht.

Die Untersuchung von gefärbter Azetatkunstseide bei der Einwirkung von verseifenden Agentien ergab eine vollkommene Verlagerung des Farbstoffes nach der Verseifung, wobei sich derselbe in Form von deutlichen Kristallen ausscheidet.

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe (Vorstand: Prof. Dr.-Ing. E. Elöd).

Zur Theorie der mineralischen Gerbung.

Von E. Elöd, Th. Schachowskoy und Th. de Chezeaulx Meyer.

(Eingegangen am 19. Januar 1942)

In unserer vorhergehenden Abhandlung[1]) haben wir u. a. auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen an einigen Modellversuchen die Frage geprüft, ob die Veränderungen der Extinktion dem bei Gerbungsvorgängen oft angenommenen komplexen Einbau von COOH- bzw. NH_2-Gruppen in die innere Sphäre von Chromkomplexen entsprechen. Wir sind dabei der Kürze halber auf Einzelheiten, die wir als allgemein bekannt voraussetzen konnten, nicht eingegangen.

[1]) E. Elöd, Th. Schachowskoy und Th. de Ch. Meyer, Kolloid-Z. **94**, 333 (1941).

Aus der Abhandlung von A. Küntzel[2]) mußten wir jedoch entnehmen, daß hierdurch einiges zu Mißverständnissen geführt hat. Im folgenden wollen wir diese Punkte klären.

Es wird von Küntzel bestritten, daß bei Abbau bzw. Hydrolyse von Gelatine durch Säuren [denn nur die hydrolysierten Gelatinen von Küntzel zeigen eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums, vgl. hierzu Fig. 1 und 2 seiner Abhandlung[2])] auch Glykokoll und Aminosäuren entstehen können. Hierzu sei bemerkt, daß wir auf die Ausführung der diese Frage klärenden Versuche bis jetzt aus den oben angeführten Gründen verzichtet haben. Wir wollen hier aber auf die Feststellung von O. Gerngross, z. B. in der „Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation" hinweisen. Es steht dort auf Seite 23: „Am Anfang der Hydrolyse haben also die Lösungen ausgesprochen polydispersen Charakter, — neben Hochkolloiden, den Proteinen noch nahestehenden Abbauprodukten, kann man auch bereits die Glieder tiefsten Zerfalls finden." Küntzel selbst hat keine experimentellen Beweise dafür gebracht, daß im Gegensatz zu diesen Angaben seine Hydrolysate frei von Glykokoll und Aminosäuren wären.

Es wird weiter behauptet, daß die Argumentierungen von Elöd und Mitarbeitern an dem wesentlichen Punkt der Arbeit von Küntzel und Dröscher vorbeigehen. Dieser besteht im folgenden: „Es zeigt sich, daß die charakteristische Komplexfarbe des Cr-Gelatine- bzw. Cr-Glykokollkomplexes um so intensiver wird, je mehr der Abbau gesteigert wird, wobei — und das ist hervorzuheben — der Typus der Kurve sich nicht ändert."

Worauf die Verschiebung des Absorptionsmaximums mit steigendem Abbaugrad von Gelatine zurückgeführt werden kann, glauben wir genügend dargelegt zu haben und brauchen dies nicht zu wiederholen. Dagegen möchten wir zur Frage des „gleichen Typus" der Lichtabsorptionskurven einige Bemerkungen machen. Betrachtet man die Lichtabsorptionskurven von Cr-Komplexverbindungen ganz allgemein, so stellt man fest, daß die meisten von ihnen, obwohl sie ganz verschiedene Liganden enthalten, mit den Augen von Küntzel betrachtet, den „gleichen Typus" besitzen, und sich lediglich durch die Lage und Höhe der Absorptionsmaxima bzw. -minima unterscheiden. So findet man z. B. beim Übergang von

$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ über $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$ zu $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

eine allmähliche Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen zu. Der „Typus" der Kurve bleibt wohl derselbe, es wird jedoch niemand behaupten wollen, daß sowohl beim

$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ als auch beim $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ alle Cl-Ionen in der gleichen Bindungsart vorliegen würden. Weitere Beispiele kann man sozusagen in beliebiger Anzahl nennen; so zeigen z. B. auch Rhodanido-Cr-Komplexe im Sinne von Küntzel einen „Typus" der Lichtabsorptionskurven, der denen von basischen Cr-Verbindungen gleich ist. Sie unterscheiden sich von diesen aber durch die Lage des Absorptionsmaximums und durch die Intensität der Farbe, also durch für derartige Kurven überaus wichtige Kennzeichen, deren physikalisch begründete Bedeutung Küntzel nicht berücksichtigt hat.

Die Behauptungen von Küntzel könnten nur dann als annehmbar erscheinen, wenn es möglich wäre, mit steigender Konzentration an „komplexbildenden" Gruppen eine nennenswerte Verschiebung der Lichtabsorption, nach kürzeren Wellenlängen zu, zu erzielen. Seine eigenen Versuche zeigen jedoch, daß eine solche Verschiebung bei Gelatine nicht erreicht werden kann. Auch bei einem Verhältnis von Cr:N = 1:60 findet bei der nicht abgebauten Gelatine nur eine Erhöhung, jedoch keine nennenswerte Verschiebung der Lage des Lichtabsorptionsmaximums statt. Dieser Befund hat Küntzel offenbar veranlaßt, die Gelatine abzubauen. Erst bei der stark abgebauten Gelatine [vgl. hierzu in Fig. 1 die oberste Kurve[3])] tritt eine deutliche Verschiebung ein, während bei der nur „anhydrolysierten" lediglich eine Erhöhung des Maximums vorliegt. Somit geht aus Küntzel's eigenen Versuchen hervor, daß es nicht möglich ist, mit nicht abgebauter Gelatine die entsprechenden Verschiebungen der Lichtabsorption zu erzielen, selbst dann, wenn man sehr viele komplexbildende Gruppen den Cr-Atomen anbietet. Cr-Gelatineverbindungen können demnach auf Grund der Lichtabsorptionsmessungen ohne chemische Veränderung der Gelatine nicht mit solchen Cr-Glykokollverbindungen identisch sein, die als innere Komplexe vorliegen.

Das Lichtabsorptionsmaximum von Cr in Anwesenheit von stark abgebauten Gelatinen liegt bei etwa 550 mμ, das einer Cr-Tripeptid-Lösung bei etwa 565 mμ. Sollte die hydrolysierte Gelatine von Küntzel in der Tat nur Polypeptide und keine freien Aminosäuren enthalten, so bleibt immer noch die Frage offen, warum die reinen Poly-

[2]) A. Küntzel, Kolloid-Z. **97**, 99 (1941).

[3]) Küntzel, Kolloid-Z. **97**, 99 (1941).

peptide, z. B. ein Tripeptid des Glykokolls, eine viel unwesentlichere Verschiebung des Maximums der Lichtabsorption von Cr bewirken als die abgebaute Gelatine von Küntzel, die ja nach ihm ebenfalls nur Polypeptide enthalten soll[4]).

Bekanntlich bildet Glykokoll mit Chrom innere Komplexverbindungen, während das Tripeptid, soweit bis jetzt bekannt, hierzu nicht fähig ist. Beide Systeme sollen nach Küntzel den „gleichen Typus" von Lichtabsorptionskurven haben und somit nach ihm auch gleiche Bindungsarten aufweisen, was offenkundig unrichtig ist. Erst recht ist dies der Fall bei Chrom in Anwesenheit von nicht abgebauter Gelatine.

In einer Reihe von Arbeiten, die sich mit der Veränderung der Lichtabsorption von Cr-Gelatine- bzw. Co-III-Gelatinesystemen befaßten, haben Elöd und Schachowskoy darauf hingewiesen[5]), daß die Lichtabsorptionskurven von Cr-Glykokoll und Cr-Gelatine nicht übereinstimmen, da ihre Maxima bei verschiedenen Wellenlängen liegen. Nun haben A. Küntzel und C. Riess[6]) auf Grund von Messungen der Lichtabsorption die Angaben von Elöd und Schachowskoy kritisiert und folgendes gesagt: „Das wichtigste Ergebnis ist jedoch, daß die Kurven der Cr-Glykokoll-Lösung und des Cr-Gelatine-Gemisches völlig übereinstimmen." Im Verlauf der weiteren Diskussionen dieser Frage konnten E. Elöd, Th. Schachowskoy und R. Sinn[7]) zeigen, daß zwischen den Lichtabsorptionskurven von Cr-Gelatine einerseits und Cr-Glykokoll andererseits von einer „völligen" Übereinstimmung nicht die Rede sein kann. Inzwischen scheint Küntzel dies auch eingesehen zu haben, denn in seiner letzten Entgegnung[8]) sagt er: „Im Falle der Reaktion Chrom+Glykokoll geht allerdings diese Farbverschiebung viel weiter als bei Gelatine." Eine sehr eigenartige Argumentierung, wenn man einerseits zugibt, daß die Lichtabsorptionskurven der Systeme Cr-Gelatine und Cr-Glykokoll nicht übereinstimmen, andererseits aber aus dieser Nichtübereinstimmung der Kurven den Beweis für gleiche Bindungsarten des Chroms in beiden Systemen zu erbringen sucht.

Früher nahm Küntzel, wie oben erwähnt, eine völlige Übereinstimmung zwischen den Lichtabsorptionskurven von Cr-Glykokoll und Cr-Gelatine an und begründete damit seine Auffassung. In seinen letzten Mitteilungen wurde die Behauptung der „völligen Übereinstimmung" aufgegeben. Konsequenterweise kann er auch demnach die Ergebnisse seiner früheren optischen Messungen zur Bestätigung seiner Hypothese nicht mehr in Anspruch nehmen. Dementsprechend sind alle übrigen Argumente und Erklärungsversuche wohl interessant und anregend, jedoch rein spekulativ.

Gegen unsere Versuche über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Chrom durch Gelatine bzw. Glykokoll unter Innehaltung der gleichen Konzentration an Carboxyl- und Aminogruppen wendet Küntzel ein, daß unsere Berechnungen auf den größtenteils hypothetischen Vorstellungen über die Menge, Anordnung und gegenseitigen Abstände der polaren Gruppen beruhen. Er behauptet weiter: „Es ist diesen Autoren offenbar entgangen, daß sowohl bezüglich der Menge, als auch bezüglich der Verteilung der polaren Gruppen die Gelatine sehr große Unterschiede gegenüber Kollagen aufweist."

Hierzu sei folgendes bemerkt: Wir wollen zunächst von der gittermäßigen Anordnung der Hauptvalenzketten der Kollagensubstanz absehen und unterstellen, daß über die Anordnung und Abstände der polaren Gruppen nur hypothetische Angaben vorliegen, die nicht berücksichtigt werden dürfen. Dagegen wollen wir, auf Grund verschiedener bekannter Ergebnisse, wie z. B. der Bestimmung der Säurebindungsfähigkeit von Kollagen, daran festhalten, daß auf etwa 1000 bis 1300 g Proteinsubstanz ein Mol basischer Gruppen entfällt und daß die Anzahl der Karboxylgruppen nur etwa ein Drittel der Aminogruppen ausmacht [diese Angaben kann man übrigens auch bei A. Küntzel und C. Riess[9]) finden]. Schon aus diesen Angaben kann aber die erfor-

[4]) Rein theoretisch betrachtet könnte man wohl annehmen, daß die Abbauprodukte von Gelatine eine Anzahl von solchen Polypeptiden enthalten, bei denen zufolge der gegenseitigen Lage von freien NH_2- und COOH-Gruppen die Möglichkeit zur Ringbildung mit Cr vorhanden sein müßte. Bei einem derartigen Abbau von Gelatine könnten auch ohne Anwesenheit von monomeren Aminosäuren glykokollartige Bindungen erwartet werden. Da jedoch Diaminosäuren, wie Lysin bzw. Arginin, zu 9gliederigen Ringen führen würden, erscheint auch diese Annahme unwahrscheinlich. Mit nicht abgebauter Gelatine dürfen solche Reaktionen selbstredend nicht verglichen werden, da dort derartige Konfigurationen nicht vorliegen.

[5]) Elöd und Schachowskoy, Kolloid-Z. **72**, 67 (1935).

[6]) A.-Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 148.

[7]) E. Elöd, Th. Schachowskoy und R. Sinn, Collegium **1937**, 258.

[8]) Küntzel, Kolloid-Z. **97**, 100 (1941).

[9]) A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 644.

derliche Grundlage für die Durchführung der Versuche errechnet werden[10]).

Wenn Küntzel behauptet, Kollagen und Gelatine wären in dieser Hinsicht sehr verschieden, so sei darauf hingewiesen, daß F. Schneider[11]) die Verhältnisse auch für Gelatine besprochen hat, und daß nach den Ergebnissen verschiedener Autoren zwischen Gelatine und Kollagen keine ausschlaggebenden Unterschiede vorliegen. Es verändern sich offenbar die Anzahl bzw. der prozentuelle Anteil der Diaminosäuren und aller anderen Bausteine des Kollagens bei der Überführung in Gelatine nicht wesentlich. Nach Küntzel's Annahme soll jedoch die Anzahl der polaren Gruppen in der Gelatine größer sein als im Kollagen (er meint hierbei offenbar Amino- und Karboxylgruppen, denn nur diese sollen nach ihm für die Reaktion mit Chrom maßgebend sein). Wir wollen nicht behaupten, daß bei der Überführung von Kollagen in Gelatine (das durch vorsichtiges Ausschmelzen bei verhältnismäßig niederen Temperaturen erfolgt) überhaupt keine Sprengungen von Peptidbindungen vor sich gehen. Wie bekannt, nimmt man allgemein an, daß die Hauptmenge der Karboxyl- und Aminogruppen aus den Diamino- und Dikarbonsäuren und nicht aus den Kettenenden stammen, und daß bei den hier vorliegenden hohen Molekulargewichten die eventuelle Verkürzung der Hauptvalenzketten nicht wesentlich ins Gewicht fällt. Diese Auffassung wurde hauptsächlich von O. Gerngross vertreten und durch zahlreiche Versuche gestützt. So schreibt er auf Seite 42 seines bereits zitierten Buches, daß die exaktesten, mit einwandfreiem reinem Material ausgeführten Messungen der Säurebindungsfähigkeit von Gelatine einen Wert von 1200 für das Äquivalentgewicht liefern, d. h. genau denselben, der auch bei Kollagen ermittelt wurde. Dies besagt, daß unsere Berechnungen, was die Anzahl der Aminogruppen anbelangt, auch für Gelatine ihre Gültigkeit besitzen. Daß das Verhältnis zwischen Amino- und Karboxylgruppen sich durch den Schmelzprozeß wesentlich ändern würde, ist unwahrscheinlich. Wie O. Gerngross feststellen konnte, zeigen Gelatine und Kollagen den gleichen isoelektrischen Punkt (auch andere Versuchsergebnisse von O. Gerngross sprechen dafür, daß die Anzahl der Karboxylgruppen in der Gelatine praktisch nicht verändert wird). Ist dies aber so, dann besteht keine Veranlassung, die Richtigkeit unserer Berechnungen, wenigstens größenordnungsmäßig betrachtet, anzuzweifeln, solange keine gegenteiligen experimentellen Befunde vorliegen. Auch wenn man sich die Gelatine als völlig desorientiert vorstellt, sind unsere Berechnungen gültig, da sie alle überhaupt in der Gelatine vorhandenen Karboxyl- und Aminogruppen, unabhängig von ihrem Orientierungsgrad, erfassen.

In unserem Beispiel[12]) haben wir angenommen, daß jede Amino- und jede Karboxylgruppe der Gelatine mit Chrom reagieren kann, und es wurden dort als Vergleich Lösungen hergestellt, in welchen die entsprechende Anzahl von Amino- und COOH-Gruppen in Form von Glykokoll dem Cr angeboten wurden. Die Lichtabsorptionsbande von Cr wird durch Gelatine, wie wir fanden, stärker beeinflußt als durch die entsprechende Anzahl von Karboxyl- und Aminogruppen des Glykokolls. Die Behauptung von Küntzel, daß unsere Berechnungen nur für streng kristalline Bereiche gültig wären, kann nur auf die Messungen, die in Fig. 12 wiedergegeben sind, bezogen werden. Die in der Fig. 13 mitgeteilten Ergebnisse sind aber hiervon unabhängig.

Es kann somit nicht behauptet werden, daß unsere Ergebnisse durch die Fehlerhaftigkeit der Berechnung der Ansätze bedingt wären, und daß im System Cr-Gelatine eine größere Anzahl von komplexbildenden Gruppen vorliegen würde als bei dem entsprechenden System Cr-Glykokoll. Im Gegenteil, bei unseren Versuchen (Fig. 13) mit Cr-Glykokoll mußten mindestens so viele komplexbildende Gruppen zur Reaktion mit Cr gelangen als im entsprechenden Versuch mit Gelatine, selbst dann, wenn in der Gelatine alle vorhandenen Amino- und COOH-Gruppen mit Cr reagiert hätten. Nun sagt aber Küntzel selbst[13]): „In dem gegerbten Gelatinegel, welches den optischen Untersuchungen von Küntzel und Riess zugrunde liegt, sind aber bestimmt nur diese Randzonen gegerbt", und auf Seite 103: „Bei der Übertragung dieser Vorstellung auf die Hautfaser selbst muß daran festgehalten werden, daß ebenso wie bei den Gelatinemicellen auch bei den Fasern bzw. Faserelementen eine Durchgerbung nicht stattfindet", ferner auf Seite 100, Spalte 2 Abs. 1 unten „. . . doch sind die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Chrom und Karb-

[10]) Das heißt rund 3000 g Kollagen entsprechen einem Mol —COOH oder es sind rund 0,03 Mol —COOH in 100 g Kollagen, d. h. man benötigt rund 1,7 Proz. Chrom, um jede Karboxylgruppe mit einem Atom Chrom abzusättigen. Die gleichen Mengenverhältnisse wurden auch bei den Versuchen mit Glykokoll eingehalten (Fig. 13 in Kolloid-Z. **94**, 333, 1941)

[11]) F. Schneider, Collegium **1940**, 102.

[12]) Elöd, Th. Schachowskoy und Th. de Ch. Meyer, Kolloid-Z. **94**, 333 (1941).

[13]) Küntzel, Kolloid-Z. **97**, 102 (1941).

oxyl- bzw. Aminogruppen auch bei Gelatine sehr viel ungünstiger, als bei einer Lösung, die Glykokoll oder andere freie Aminosäuren enthält", und Seite 102, Spalte 2, „diese Temperaturempfindlichkeit der optischen Aktivität, die auch in der gegerbten Gelatine noch weitgehend zu beobachten ist, läßt folgenden Schluß zu: es kann nur ein geringer Anteil der Gelatinemoleküle durch die Reaktion mit den Chromsalzen in der temperaturbedingten Modifikationsänderung gehindert sein; der größte Anteil hingegen ist ungehindert, d. h. er ist nicht mit Chrom in Reaktion getreten".

Ist dies aber der Fall, so muß man konsequenterweise auch annehmen, daß bei weitem nicht alle Amino- und COOH-Gruppen, die in der Gelatine überhaupt vorhanden sind, mit Chrom zur Reaktion kommen können, so daß ein großer Teil dieser für die Beeinflussung der Lichtabsorption vom Chrom unwirksam bleiben muß. Dann dürfte es aber jedem klar sein, daß die gefundene Veränderung der Absorptionsbande des Chroms durch Gelatine in noch geringem Maße auf die Wirkung von Karboxyl- und Aminogruppen zurückgeführt werden kann, als man es maximal aus unseren Berechnungen erwarten konnte.

Bei der Ausführung der Versuche haben wir folgendes betont[14]): „Wir sind uns darüber im klaren, daß die weiter unten beschriebenen Reaktionen im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Kollagen bzw. Gelatine, im homogenen System stattfinden, und daß dabei möglicherweise durch Nachbarschaft verschiedener polarer Gruppen im Kollagen verursachte Verstärkung der Wechselwirkung fehlt", ferner:[14a]) ....„daß wir es im Falle der Gerbung mit spezifisch kolloidchemischen Erscheinungen zu tun haben, die man nicht ohne weiteres mit den Vorgängen an kristalloiden Systemen vergleichen darf" und schließlich: „Berücksichtigt man noch, daß in Anwesenheit von Gelatine die Cr-Verbindungen beim Basischwerden andere Aggregationsstufen erreichen, und daß bei der Anlagerung dieser hochbasischen Cr-Komplexe die benachbarten polaren Gruppen die Extinktion ganz anders beeinflussen können, als es im Falle homogener Lösungen ist, da hierbei wegen der geringen Beweglichkeit der Komponenten keine unbehinderte Dissoziation vor sich gehen kann, so kann die gefundene Änderung der Lichtabsorption von Cr-Verbindungen beim Gerben der Gelatine auch durch solche, kolloiden Systemen eigene Beeinflussungen bewirkt werden". Wir glauben nach Wiederholung dieser Angaben auf die weiteren Einwände von Küntzel (Seite 103, Spalte 2, letzter Absatz und Seite 104) nicht eingehen zu brauchen, denn dort werden lediglich die von uns selbst hervorgehobenen Einschränkungen eigentlich nur mit anderen Worten zum Ausdruck gebracht.

Wenn also Küntzel versucht zu zeigen, daß Elöd und Mitarbeiter sich noch mehr von dem Sinne seines Schemas entfernen, „... indem sie es einerseits als Modell für die streng gittermäßig geordneten Bezirke der nativen Faser interpretieren und andererseits Versuche mit Gelatine heranziehen, um nun festzustellen, daß zwischen Theorie und experimenteller Erfahrung ein Widerspruch besteht", so müssen wir zu unserem Bedauern feststellen, daß er offenbar einige Abschnitte unserer Arbeit übersehen hat. In dem Abschnitt über „Einlagerung von Chrom in die Kollagensubstanz" haben wir wohl auch die amorphen Bestandteile der Kollagensubstanz berücksichtigt (und nehmen sogar an, daß beim Gerben die Reaktionen zumindest hier einsetzen). Wir sind jedoch im Gegensatz zu ihm der Auffassung, daß für den amorphen Anteil des Kollagens eine formelmäßige Deutung des Gerbvorganges auf noch größere Schwierigkeiten stößt als für den kristallinen. Es muß betont werden, daß Küntzel seine Reaktionsschemata auf eine Vorstellung aufgebaut hat, die, mit seinen eigenen Worten ausgedrückt, wie folgt lautet[15]): „In der modernen Eiweißchemie wird nun angenommen, daß bei faserförmig gebauten Proteinen den genannten endständigen Karboxylgruppen der Dikarbonsäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure endständige basische Gruppen der Diaminosäuren Lysin, Arginin und Histidin gegenüberstehen, wobei man annimmt, daß diese einander gegenüberstehenden polaren Gruppen zwitterionig aufgeladen sind und als Träger entgegengesetzter Ladungen eine salzartige Bindung eingehen. Nimmt man diese Vorstellung als richtig an, so befinden sich hier in unmittelbarer Nachbarschaft diejenigen Gruppen, die zusammen mit Cr-Salzen ein inneres Komplexsalz bilden können." Da jedoch eine solche Anordnung in der Tat nur für kristalline Bereiche diskutabel ist, wird Küntzel zugeben müssen, daß seine schematischen Darstellungen der Vorgänge der Gerbungsreaktionen noch unwahrscheinlicher sind, zumal er ja selbst ausgesprochen hat, daß die Micellinneren, d. h. gerade die kristallinen

[14]) E. Elöd, Th. Schachowskoy und H. Pfeiffer, Kolloid-Z. **94**, 328 (1941).

[14a]) loc. cit. S. 332 u. 333.

[15]) Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 169 (1940).

Bereiche des Kollagens bzw. Gelatine, den Reaktionen mit Cr nicht zugänglich sind.

Elöd und Schachowskoy haben auf folgendes aufmerksam gemacht[16]): „Mit Rücksicht auf die gewaltige Beeinflussung der Lösungsdauer der Gelatine durch solche geringe Cr-Mengen[17]), dürfte es berechtigt sein anzunehmen, daß diese kleinen Cr-Mengen auch im Leder in einem anderen Zustand der Wechselwirkung vorliegen als die wesentlich größeren übrigen. Vermutlich sind es diejenigen Anteile des Cr-Gerbstoffes, die an den Vernetzungsstellen der Proteinmicellen und durch mehrfache Bindungen besonders hartnäckig zurückgehalten werden". Wenn nun, wie schon ausgesprochen wurde, die ersten Vorgänge beim Gerben von Gelatine, die als erste Stufe der Gerbung bezeichnet wurde, sich durch Anwesenheit von etwa 0,2 bis 0,3 Proz. Cr so deutlich auswirken (Unlöslichwerden der Gelatine in Wasser), so müssen sie hauptsächlich zu einer Verfestigung der Vernetzungsstellen der Micellenfransen führen. Gegen diese Möglichkeit wurde von Küntzel eingewendet, daß die Anzahl der Karboxyl- und Aminogruppen in den Micellenfransen ihrer Zahl nach dermaßen gering sind, daß sie für eine solche Wirkungsweise kaum in Frage kommen. Er schreibt: „An Karboxylgruppen kommen zunächst die am Ende von Hauptvalenzketten befindlichen in Betracht, doch hat man darüber, wieviel derartige, am Ende von Hauptvalenzketten befindliche Karboxylgruppen im Kollagen vorliegen, keinerlei Anhaltspunkte. Wenn überhaupt welche vorhanden sind, so sind es jedenfalls sehr wenige, und es erscheint äußerst unwahrscheinlich, daß durch das Blockieren dieser wenigen Gruppen der so überaus auffällige und tiefgreifende Gerbeffekt ausgelöst werden sollte[18])." Und weiter heißt es dort: „Wenn man von freien Karboxylgruppen im Kollagenmolekül spricht, so denkt man hauptsächlich an die freien, am Ende von Seitenketten befindlichen COOH-Gruppen der in die Hauptvalenzketten eingebauten Asparigin- und Glutaminsäurereste."

Elöd, Schachowskoy und Meyer[19]) haben an einer anderen Stelle betont: „... daß beim Entgerben von Leder etwa 0,2—0,3 Proz. Cr sich als besonders fest gebunden erwiesen haben." Sie haben die Vermutung zum Ausdruck gebracht, daß diese, offenbar sich in den Verfransungen der Micellaggregate befindenden Cr-Mengen durch die mehrfache Bindung besonders hartnäckig zurückgehalten werden, wobei sie angenommen haben, daß in den Verfransungsstellen die Konzentration an Karboxyl- und Amino-Gruppen besonders groß sein kann. Auf den Einwand von Küntzel und zur Begründung der Möglichkeit dieser Auffassung haben sie aus röntgenographischen Daten überschlagsmäßig errechnet, daß die gefundenen Mengen von etwa 0,2 bis 0,3 Proz. Cr für diese Annahme nicht unwahrscheinlich erscheinen. (Diese Berechnung muß dahin beschränkt werden, daß, wenn auch die durchschnittliche Länge der Kristallite im Kollagen einer Länge von etwa 288 Aminosäureresten entspricht, die Länge der Hauptvalenzketten selbst wesentlich größer sein kann, da sie sich u. U. über mehrere kristallisierte Bezirke erstrecken, wie es auch von Frey-Wyssling und anderen Forschern z. B. für Zellulose angenommen wird[20]).

Eigenartig erscheint es aber, wenn Küntzel nun seinen früheren Einwand gegen unsere oben dargestellte Vermutung nicht nur stillschweigend fallen läßt, sondern sie als seine eigene Auffassung deklariert, indem er nunmehr behauptet „... daß die Mehrzahl dieser Gruppen in der Randzone lokalisiert anzunehmen ist". [Mit dem Ausdruck „dieser Gruppen" sind, wie aus dem vorstehenden Text hervorgeht, die polaren Gruppen der Gelatine gemeint[21])] oder[22]): „Bei dem in Lösung gehenden Gelatineteilchen ist weiterhin noch eine Differenzierung der Randzone gegenüber der Kernpartie vorzunehmen, und zwar insofern, als die Randzone eine stärkere Anreicherung polarer Gruppen aufweist als die Mittelteile. Denn jede frei endende Polypeptidkette trägt ja endständig eine polare, d. h. mit Chrom reaktionsfähige Gruppe."

Mit diesen Ausführungen, und dies sei nochmals ausdrücklich betont, beabsichtigen wir durchaus nicht zu beweisen, daß die Karboxyl- und Aminogruppen der Gelatine bzw. des Kollagens mit Cr überhaupt nicht reagieren. Auf Grund unserer letzten Untersuchungen haben wir diese Möglichkeit sogar eingeräumt, da wir zur Ansicht kamen, daß eine rein komplexartige Einlagerung von Karboxyl- und Aminogruppen in die innere Sphäre des Cr-Komplexes bei der Berücksichtigung der geringen Zahl dieser Gruppen in Gelatine die Lichtabsorptionskurve der Cr-Verbindungen nur wenig beeinflussen wird[23]). Es

[16]) Elöd und Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 95, 99 (1939).
[17]) 0,3–0,2% Cr auf Gelatinetrockensubst. bezogen.
[18]) Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 169, Spalte 1 (1940).
[19]) Elöd, Schachowskoy und Meyer, Kolloid-Z. **94**, 343 (1941).
[20]) Vgl. hierzu O. Kratky, Angew. Chem. **58**, 157 (1940).
[21]) Vgl. hierzu S. 102, Spalte 2, Abs. 1.
[22]) Küntzel, Kolloid-Z. **97**, 102, Spalte 2 (1941).
[23]) Elöd, Th. Schachowskoy und Th. de Ch. Meyer, Kolloid-Z. **94**, 343 (1941), Fig. 13.

erscheint uns nicht empfehlenswert, eine Hypothese durch solche Untersuchungen stützen zu wollen, die bei einer sachgemäßen Betrachtung eher auf das Gegenteil schließen lassen. Wir haben jedoch keine Veranlassung, derartige Hypothesen auch für alle möglichen anderen Fälle zu widerlegen. Nur in den Punkten, in welchen Küntzel unsere, vor längerer Zeit durchgeführten optischen Untersuchungen der Gerbungsreaktionen und die daraus gezogenen Schlüsse kritisiert, ersehen wir es für unsere Pflicht, aufklärend einzugreifen.

Zum Schluß sei noch folgendes bemerkt:

Es ist von uns niemals bestritten worden, daß bei der Einwirkung von Cr auf Gelatine eine Intensivierung der Farbe im Vergleich zu reinen, p_H-gleichen und gleichkonzentrierten Cr-Salzlösungen vor sich gehen würde, im Gegenteil, hierauf haben wir mit aller Deutlichkeit hingewiesen. Diese Feststellung ist jedoch als solche noch nicht ausreichend, um als Beweis für bestimmte Bindungsarten herangezogen zu werden. Das gleiche gilt auch für die Behauptung, daß andere Möglichkeiten für eine Farbänderung des Chromions nach violett als die Bildung von Organokomplexen in wässeriger Lösung bei normalen Temperaturen bekannt wären. Es könnte wohl gelingen, die Konzentrationen sowie die anderen Bedingungen bei z. B. aus Chrom und Glykokoll bestehenden Systemen so zu wählen, daß die Lichtabsorptionskurven solcher Systeme mit denen von Chrom + Gelatine übereinstimmen würden. Aber auch dann müßte erst noch bewiesen werden, daß solche, von Küntzel angenommenen Organokomplexe im System Chrom + Glykokoll beim Angleichen der Verhältnisse an das System Chrom + Gelatine in der Tat als innere Komplexe angesprochen werden können. Der an und für sich berechtigte Versuch, die Bedingungen bei dem System Chrom + nicht abgebaute Gelatine so zu wählen, daß die dabei erhaltenen Lichtabsorptionskurven den an sich bekannten inneren Komplexen des Glykokolls entsprechen sollten, verlief bei Küntzel negativ.

Die seit langem bekannte, von Küntzel erwähnte Erscheinung, daß Cr-Leder sich durch Verbindungen, die mit Chrom starke Komplexe bilden, entgerben lassen, ist höchstens als Zeichen dessen zu werten, daß die Bindungen zwischen Chrom und der Proteinsubstanz schwächer sind als die Tendenz des Chroms zu Komplexbildungen mit den Liganden der beim Entgerben verwendeten Verbindungen. Im selben Sinne ist auch die Beobachtung zu bewerten, daß stabile Komplexsalze des Chroms keine gerbende Wirkung ausüben.

Auch der angeführte Temperatureinfluß auf die Beschleunigung der Reaktionen bzw. der charakteristischen Farbänderungen ist keinesfalls als spezifisch für den vorliegenden Fall zu betrachten und ist ebensowenig überzeugend, wie die oben besprochenen Argumente für eine rein komplexchemische Erklärung der Bindung des Chroms an die Hautsubstanz.

In neueren Arbeiten betrachtet Küntzel[24]) die Salzbindung zwischen Chrom und den Karboxylgruppen der Proteine als feststehende Tatsache. Früher[25]) hat er auf Grund von experimentellen Befunden, die im Anschluß an Arbeiten von Elöd und Siegmund[26]) ausgeführt worden sind und bei welchen er in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von E. und S. keine Veränderung des Säurebindungsmechanismus durch das Chromgerben von Kollagen feststellen konnte, die Kollagenat-Theorie, d. h. die Salzbindung zwischen Chrom- und den Karboxylgruppen der Proteine, abgelehnt.

Wir haben nach wie vor den Eindruck, daß die Chromgerbung aus einer Reihe von mehr oder weniger erfaßbaren bzw. bereits erfaßten Einzelvorgängen zusammengesetzt ist. Bei diesen stehen aber sowohl die Kompliziertheit der Chromaggregate wie die chemischen und kolloiden Eigentümlichkeiten der Proteinsubstanzen einfachen, schematischen Erklärungsversuchen hindernd im Wege, insbesondere da der überwiegende Anteil der Proteinsubstanzen in amorpher Form vorliegt. Man kann wohl den einen oder anderen „Teilvorgang" deuten oder sogar erfassen[26]), wir glauben jedoch, daß für den Gesamtvorgang der Gerbung nicht einzelne, sondern die Zusammenwirkung von verschiedenen, bisher z. T. noch nicht erkannten Faktoren maßgebend ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß man aus der Beeinflussung der Lichtabsorption von Chrom durch hydrolytisch abgebaute Gelatine nicht ohne weiteres auf die Vorgänge schließen darf, die beim Gerben von nicht abgebauter Gelatine bzw. von Kollagen vor sich gehen.

2. Darin, daß der „Typus" von Lichtabsorptionskurven verschiedener Systeme „sich nicht ändert", kann an und für sich noch kein Beweis

[24]) Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 152ff., insbesondere z. B. 182 (1940).

[25]) A. Küntzel, C. Riess und A. Papayannis und H. Vogl, Collegium **1934**, 268f. u. 276.

[26]) Elöd und Siegmund, Collegium **1932**, 135.

für die Identität von Bindungsarten in solchen Systemen erblickt werden. Dies konnte z. B. beim Vergleich der Lichtabsorptionskurven von Chrom-Tripeptid einerseits und Chrom-Glykokoll andererseits gezeigt werden.

3. Die von den Verfassern vorgenommenen Berechnungen für die Ansätze der früheren Versuche stehen im Gegensatz zu den Ausführungen von A. Küntzel mit dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial in keinem Widerspruch.

4. Da die Vorgänge beim Gerben von Gelatine bzw. Kollagen sich hauptsächlich in den amorphen Anteilen derselben abspielen dürften, sind die Verfasser der Ansicht, daß eine einheitliche, formelmäßige Deutung der Gerbungsreaktionen den tatsächlichen Verhältnissen kaum entsprechen kann.

5. Einige Einwände von A. Küntzel gegen die früheren Mitteilungen der Verfasser werden besprochen.

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie der Fa. Gebr. Haake, Medingen-Dresden.

Rheometrie und Kolloidik des Systems Natriumzelluloseglykolat—Wasser.

Von F. Höppler (Dresden). (Eingegangen am 20. Februar 1942.)

Natriumzelluloseglykolat (wasserlösliche Zellulose) hat seit etwa vier Jahren als Austauschstoff gegenüber hochpolymeren Naturprodukten wie Agar, Tragant, Karragheen, Johannisbrotkernmehl usw. mit größtem Erfolg in den einschlägigen Industriezweigen Eingang gefunden. Über Chemismus, Darstellung, chemische Technologie, Anwendung und kriegswirtschaftliche Bedeutung dieser Verbindung wurde vom Verf. bereits an anderer Stelle[1]) ausführlich berichtet. Es handelt sich um das Natriumsalz einer Äthersäure der Zellulose, der Zelluloseglykolsäure, die man durch Einwirkung von monochloressigsaurem Natrium auf Natronzellulose erhält. Unter Auffassung der Alkalizellulose als Alkoholat verläuft die Reaktion wie folgt:

$$C_6H_9O_4O \cdot Na + Cl \cdot CH_2 \cdot COONa = C_6H_9O_4O \cdot CH_2 \cdot COONa + NaCl.$$

Das Natriumzelluloseglykolat bildet mit kaltem Wasser in niedrigen Konzentrationen (1—3 Proz.) hochviskose Lösungen, in höheren Konzentrationen (10 Proz.) äußerst elastische Gele.

Im allgemeinen begnügte sich bisher der Praktiker mit einer Wertbestimmung dieser Präparate durch Messung der „Viskosität" einer (meist 2 proz.) wässerigen Lösung, die in üblichen Viskosimetern (Kapillar- oder Höppler-Viskosimeter) durchgeführt wurde. Auf die Wertlosigkeit derartiger Viskositätsbestimmungen[1]) hat Verf. schon wiederholt hingewiesen, da nur das rheologische Verhalten des Systems Natriumzelluloseglykolat-Wasser im Sol- oder Gelzustand (Aufnahme von Fließkurven bzw. Bestimmung der Quasiviskosität) einen solchen Stoff genügend charakterisiert.

[1]) F. Höppler, Chem.-Ztg. **66**, 160 (1942).

Die Aufnahme derartiger Fließkurven und die Messung weiterer in dieser Arbeit mitgeteilter Materialeigenschaften erfolgte mit einem neuerdings vom Verf. entwickelten Instrument, dem Rheo-Viskometer nach Höppler (Fig. 1), welches an dieser Stelle erstmals beschrieben werden soll.

Meßapparatur.

Am Ende eines im indifferenten Gleichgewicht befindlichen, in Kugellagern besonderer Konstruktion spielenden Waagebalkens (*A*) ist eine Kugel aufgehängt, welche, ähnlich wie beim Höppler-Viskosimeter, durch die Wandung des, mit dem zu messenden Material gefüllten, Hohlzylinders (*B*) exzentrisch geführt wird. Die auf die Waagschale (*C*) aufgelegten Gewichte (*D*) entsprechen der auf den Versuchsstoff wirkenden Schubspannung τ in einem Meßbereich von 10 bis 200 g/cm². Während der Messung durchströmt der Stoff laminar den Sichelspalt zwischen Kugel und Hohlzylinder. An einer 30 mm langen, in 0,1 mm geteilten Skala (*E*) wird der Weg s der Kugel parallaxenfrei mittels der aplanatischen Lupe (*F*) verfolgt und die Meßzeit t mit einer Stoppuhr bestimmt. Der Quotient s/t entspricht der mittleren Fließgeschwindigkeit v bei der jeweils angewendeten Schubspannung τ. Quasiviskos und quasiplastisch fließende (strukturviskose) Stoffe werden durch diese v/τ-Funktion als Fließkurve gekennzeichnet, bzw. wird ihr viskosimetrisches Verhalten als Quasiviskosität η_Q angegeben. Durch fünf auswechselbare Meßbehälter, von denen je zwei zu gleicher Zeit temperiert werden können, wird ein Viskositäts- bzw. Quasiviskositäts-Meßbereich von 0,5 bis 6000000 cP bei Meßzeiten von 6 bis 300″ über-

deckt. Die Meßtemperatur wird automatisch mit einem Ultra-Thermostat nach Höppler ($\pm 0{,}01^0$) oder einem ähnlichen Durchflußverfahren konstant gehalten und an einem Thermometer (*H*) mit Lupenablesung auf $0{,}01^0$ in einem Temperaturbereich von -60 bis $+100^0$ genau festgestellt. Der Auftrieb, den die Kugel im Versuchsstoff erfährt, wird durch entsprechendes Einstellen des Laufgewichtes (*G*) auf einer Dichteskala kompensiert. Die Rückbewegung der Kugel in die Anfangsstellung wird mit dem Exzenter (*I*) bewirkt und gestattet eine beliebige Wiederholung der Messung. Die Meßgenauigkeit beträgt 0,1 bis 0,5 Proz.

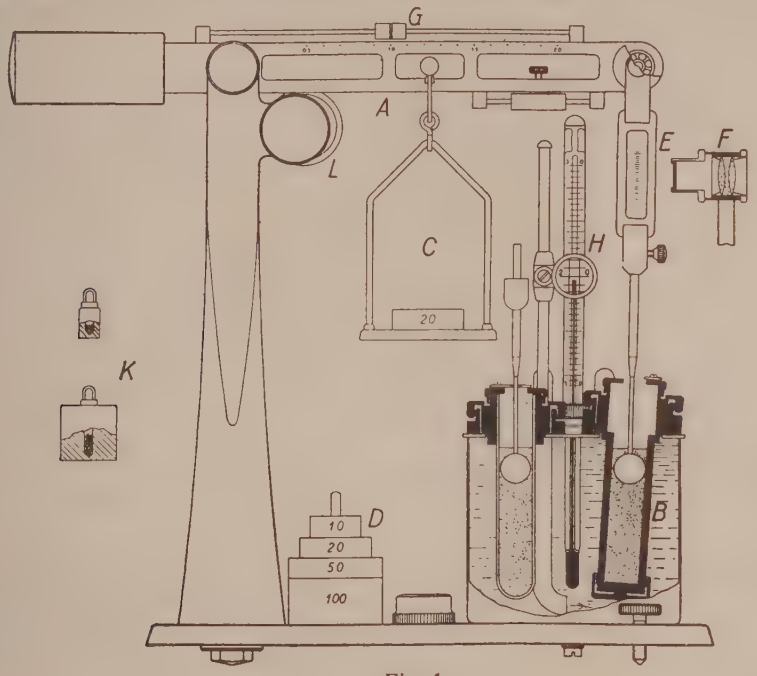


Fig. 1

Die Messung (Viskositätsbestimmung) reinfließender (reinviskoser) Stoffe wird mit entsprechend tarierten Gewichten (*K*) durchgeführt, die von der Stoppuhr angezeigten Sekunden ergeben dann mit den Dezimalfaktoren

0,1—1—10—100—1000—10000

multipliziert, direkt die absolute Viskosität des Versuchsstoffes in Centipoise (cP). Der Beobachter ist bezüglich der Vorbereitungen zur Messung nicht an das Instrument selbst gebunden. Eine beliebige Anzahl Meßbehälter (einschließlich der Kugelstäbe) werden an verschiedenen Orten des Betriebes gefüllt und im Laboratorium lediglich zur Messung in das Instrument eingesetzt. In gleicher Weise kann der Versuchsstoff außerhalb des Instrumentes in den Meßbehältern thermisch oder mechanisch vorbehandelt und gealtert werden, bzw. ist es möglich, den Meßbehälter selbst als Reaktionsgefäß zu benutzen. Meßbehälter und Kugelstäbe bestehen aus Jenaer Geräteglas 20 oder aus Bronze und V2A-Stahl.

Das Instrument wurde in erster Linie für einen wissenschaftlichen Vorstoß in das festflüssige Übergangsgebiet der Materie entwickelt, es lassen sich folgende Materialkonstanten und rheologische Erscheinungen im CGS-System messen: Viskosität η, Quasiviskosität η_Q, Plastizität, Fließpunkt, Fließkurvenform v/τ, Thixotropie, Rheopexie, Dilatanz usw. Es soll jedoch nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß die bei heterogenen Stoffen erzielten Meßergebnisse, trotz Angabe der Beiwerte im CGS-System, durchaus nicht als absolute Festwerte angesprochen werden dürfen. Diese sind vielmehr nach wie vor von den Apparatdimensionen abhängig, ein ideales Absolutviskosimeter für heterogene Systeme gibt es bis heute noch nicht. Die v/τ-Funktion ist in jedem Falle von den geometrischen Abmessungen des Meßinstrumentes abhängig, ganz gleich, ob ein Kapillarviskosimeter (verschiedene Durchmesser und Längen der Kapillaren), ein Rotationsviskosimeter (verschiedene

Weite des Ringspaltes) oder im vorliegenden Falle ein Kugeldruckviskosimeter (verschiedene Weite des Sichelspaltes) verwendet wird. Es soll ja bei derartigen rheologischen Messungen auch nicht der „Zustand", sondern das „Verhalten" der Materie gemessen werden, und zwar unter den schonendsten Bedingungen. Die schon vor Jahren von Wo. Ostwald[2]) gestellte Forderung, daß bei der viskosimetrischen Untersuchung derartiger Systeme die Aufgabe vor allem darin besteht, ein Viskosimeter zu wählen, in dem das Sol nur einmal und stets frisch, d. h. mechanisch unbehandelt zum Fließen gebracht und während eines möglichst kurzen Fließens gemessen wird, ist durch das beschriebene Rheo-Viskometer weitgehend erfüllt. Einesteils können verschiedene Abschnitte der dreihundertteiligen Meßstrecke bei unterschiedlichen Schubspannungen ausgemessen werden, andererseits ist es möglich, eine beliebige Anzahl der gleichen Meßbehälter mit dem Untersuchungsmaterial zu füllen und nacheinander zur Messung in das Instrument einzusetzen.

Meßergebnisse.

Zur Untersuchung gelangten die in Tabelle I verzeichneten Präparate. Das nach Chowdhury[3]) bereitete Natriumzelluloseglykolat wurde in Form

Tabelle I.

Bezeichnung	„Viskosität" der 2proz. Lösung in cP bei 20°	Trockenrückstand 105° Proz.	Glührückstand Proz.
Natriumzelluloseglykolat, ipse parat. nach Chowdhury aus ungebleichtem Fichtenzellstoff	52	88,4	17,3
Natriumzelluloseglykolat, normale Handelsware (Ultra-Quellzellulose 1000)	1052	87,4	13,2
Natriumzelluloseglykolat, Handelsware mit höchster Quellfähigkeit (Ultra-Quellzellulose 2000)	1880	89,9	12,9

verschieden konzentrierter kaltbereiteter Lösungen bei 20° im Meßbehälter II gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle IIa und Fig. 2 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß bei allen Konzentrationen keine Proportionalität zwischen τ und v besteht und die Quasiviskosität η_Q mit steigender Schubspannung abnimmt. Je höher die Konzentration, um so deutlicher sind diese strukturviskosen Erscheinungen erkennbar. Sol-Thixotropie konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle IIa.

Konzentration Proz.	Schubspannung τ in g/cm²	Fließgeschwindigkeit v in μ/sec	Quasiviskosität η_Q in cP
1	10	2036	14,74
	20	4530	13,24
2	10	606	49,50
	20	1359	44,16
	30	2240	40,20
	40	3234	37,12
4	10	82	366,5
	20	208	288,6
	40	487	246,9
	80	1254	191,4
	160	3608	133,1
8	10	40,2	7466
	20	110,6	5434
	50	343	4375
	100	880	3411
	200	2390	2512

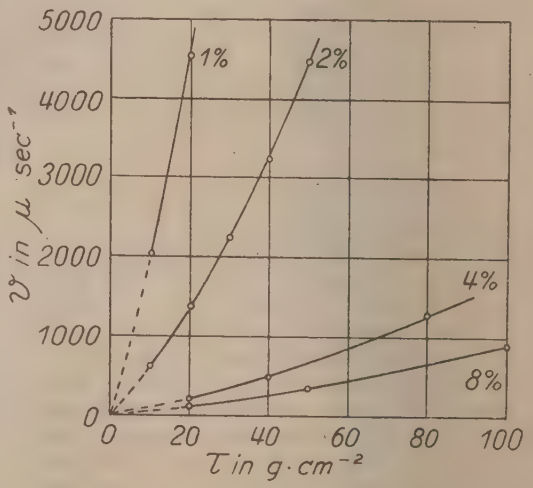


Fig. 2

Ein monomolekularer Lösungszustand des Natriumzelluloseglykolates konnte viskosime-

[2]) Wo. Ostwald und W. Stuart, Kolloid-Z. 78, 338 (1937).
[3]) Loc. cit.

trisch bei diesem hochveräthertem Präparat selbst in 0,001 proz. Lösungen nicht nachgewiesen werden. Die im Meßbehälter I gemessenen Sole zeigten sogar in niedrigsten Konzentrationen Strukturviskosität, darum war es auch nicht möglich, eine Grenzkonzentration aufzufinden, unterhalb der das Viskositätsgesetz von Staudinger Gültigkeit erhält (Tabelle II b). Ferner

Tabelle IIb. Strukturviskosität niedrigkonzentrierter Lösungen von „Natriumzelluloseglykolat nach Chowdhury".

Konzentration Proz.	Schubspannung τ g/cm²	$t \cdot \tau$	η bzw. η_Q in cP
0 (dest. Wasser)	10	119,6	1,004
	15	119,7	1,005
	20	119,6	1,004
0,001	10	122,2	1,027
	15	121,8	1,022
	20	121,2	1,017
0,01	10	150,2	1,261
	15	147,0	1,234
	20	143,6	1,206
0,1	10	313,0	2,628
	15	298,0	2,501
	20	283,6	2,375

zeigte die „K_m-Konstante" in der gleichen polymerhomologen Reihe stets einen deutlichen Gang, und mittels dieser Methode versuchte Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen sich in vorliegendem Falle, selbst bei Berücksichtigung der von Staudinger vorgeschlagenen vereinfachten Annahmen, als irreführend. Die Abnahme von η_Q mit steigendem τ deutet darauf hin, daß ein Teil von τ zur Orientierung der langgestreckten Fadenmoleküle mit der Längsachse ganz oder teilweise parallel zur Strömungsrichtung verbraucht wird.

In gleicher Weise wurden im Meßbehälter III bei 20° 2- und 4proz. Lösungen der Ultra-Quellzellulose 1000 (Tabelle III) und 2000 (Tabelle IV) gemessen. Die zugehörigen Fließkurven sind in Fig. 3 dargestellt. Beide Präparate zeigen in 2proz. Lösung stark strukturviskose Eigenschaften. Die 4proz. Aufquellungen beider Stoffe stellen hingegen bereits Gele dar, da bei der niedrigen Schubspannung von $\tau = 10$ g/cm² noch kein Fließen zu beobachten ist. Der durch Einkreisung graphisch ermittelte rheologische Fließpunkt wurde für das Präparat der Tabelle III zu 12,6 und das der Tabelle IV zu 18,2 g/cm² bestimmt, d. h. beim Anlegen der genannten Schubspannungen beginnt das Gel zu fließen.

Tabelle III.

Konzentration Proz.	τ g/cm²	v μ/sec	η_Q cP
2	10	355	827
	20	1330	442
	30	2750	321
	40	4745	247,6
4	10	0	∞
	20	36,6	16050
	50	272,5	9208
	100	1322	2268
	200	5660	1038

Tabelle IV.

2	10	176,3	1669
	20	683	861
	30	1468	602
	40	2513	450
4	10	0	∞
	20	13,6	43300
	50	179	8210
	100	865	3400
	200	3975	1480

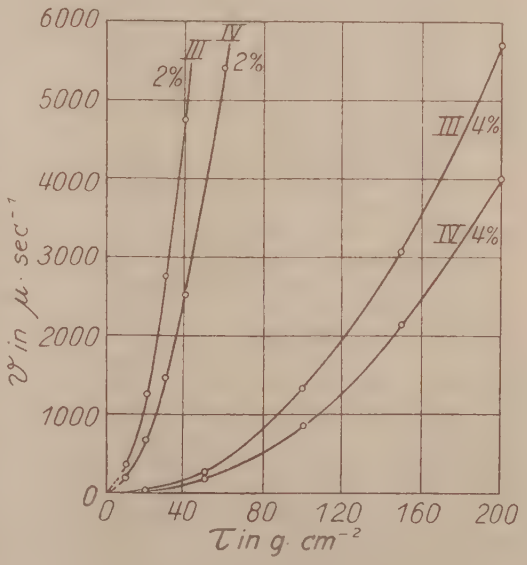


Fig. 3

Thixotropie konnte bei den Lösungen der Ultra-Quellzellulose 1000 nicht beobachtet werden, dagegen machten sich aber sehr deutliche Rheopexie-Erscheinungen bemerkbar, d. h. es fand eine Verfestigung dieser Sole durch gerichtete Bewegungen, wie sie sich bei mehrmaliger Wiederholung der Messung ergeben, statt. Bei $\tau = 10$ g/cm² ergab die erste Meßzeit 69,42" und

stieg im Laufe der acht folgenden Messungen auf 84,5″ an, um dann konstant zu bleiben. Ein Rückgang konnte selbst nach vielstündiger Belassung im Ruhezustand nicht wieder beobachtet werden.

Dagegen zeigte die Messung des 2 proz. Sols der Ultra-Quellzellulose 2000 eine interessante Überlagerung von Rheodestruktion und Rheopexie. Nach der ersten Messung, die eine Meßzeit von 193,6″ ergab, konnte mit jeder weiteren Messung ein Abnehmen der Meßzeiten bis zum Wert von 154,2″ beobachtet werden. Nunmehr fand aber ein plötzliches Wiederansteigen der Meßzeiten statt (Rheopexie), um mit 170,1″ einen konstanten Wert zu erreichen. Der Verlauf dieses Meßvorganges ist in Fig. 4 dargestellt.

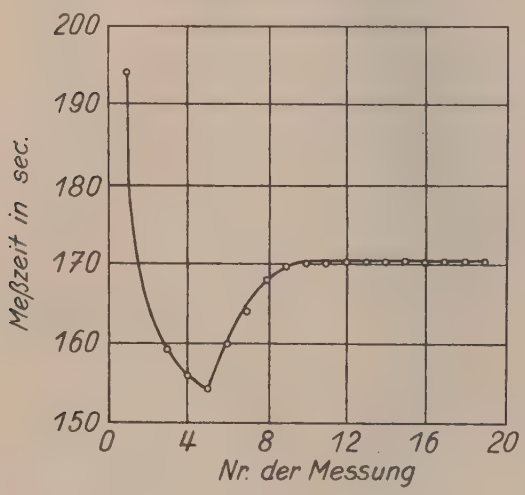


Fig. 4

Der Umkehrpunkt lag stets scharf bei der 5. Messung. Die in den Tabellen III und IV enthaltenen Meßwerte stellen die sog. „Endviskosität" dar, die durch konstante Meßzeiten gekennzeichnet ist. Es erhebt sich noch die Frage, ob die beobachtete Erscheinung überhaupt als Rheopexie bezeichnet werden kann, da der Rheopexieverlauf im allgemeinen als reversibel angenommen wird. Man könnte den Vorgang auch so erklären, daß durch die Rheodestruktion noch nicht bis ins Innere ausgequollene Gefügeeinheiten der begrenzt quellbaren Zellwand feiner zerteilt werden, hierdurch eine größere Oberfläche dem Dispersionsmittel bieten und durch Solvatation letzteres teilweise immobilisieren. Dieser Vorgang ist naturgemäß mit einer Viskositätserhöhung verknüpft.

Unter Rheodestruktion versteht der Verf. die mechanische Zerstörung von Gelen durch Fließvorgänge (Durchpressen durch Öffnungen kapillarer Abmessungen). Im Gegensatz zur Thixotropie ist dieser Vorgang irreversibel. Kolloidchemisch betrachtet, stellt das System Natriumzelluloseglykolat-Wasser ein äußerst kompliziertes Bild dar. Teils besteht ein völlig monomolekularer Lösungszustand (verätherte Hauptvalenzketten verschiedener Länge), ferner werden Micellen mit verätherten Fransen und Oberflächen, bzw. diesbezügliche Micellagglomerate vorzufinden sein. Wir finden ferner Bausteine und Rudimente der Tracheiden in korpuskular-, fibrillar- und lamellardisperser Form mit allen möglichen Zwischenstufen. Endlich enthalten die technischen Produkte noch unveränderte Tracheiden, die bei der Verätherung nicht erfaßt wurden, oder deren Außenmembran so stark ist, daß der Quellungsdruck der Zellwand nicht ausreicht, letztere zu zersprengen. Alle Diskontinuitäten sind demgemäß in der „Lösung" eines technischen Natriumzelluloseglykolates vertreten, und zwar vorwiegend kolloid- und grobdispers. Eine Erklärung dieser Zustände wird im letzten Abschnitt dieser Arbeit gegeben.

Die Quellung der Tracheiden ist durch ein Quellungsmaximum gekennzeichnet, welches erreicht ist, wenn sich ihr Volumen auf das etwa Hundertfache vergrößert hat. Jede Tracheide ist also als ein begrenzt quellbares Gelindividuum aufzufassen. Das Quellungsmaximum wird herabgesetzt, wenn das Quellungsmittel (Wasser) teilweise als monomolekulares oder micellares System Natriumzelluloseglykolat-Wasser auftritt. Die hohe innere Reibung wirkt naturgemäß verzögernd auf den weiteren, durch den spezifischen Quellungsmechanismus vorgezeichneten Zerfall der als suspendierte Gelteilchen aufzufassenden völlig ausgequollenen Tracheiden. Eine mechanische Beanspruchung derartiger Systeme durch Fließvorgänge bewirkt nicht nur eine Ortsveränderung, sondern auch eine mehr oder weniger große Formveränderung und Destruktion dieser Gelindividuen. Rheologisch betrachtet, haben wir also den Übergang eines grobfibrillar-dispersen Systems in ein grobkorpuskulares System vorliegen, der (wenn eine weitere Solvatation nicht erfolgt) folgerichtig mit einer Verkleinerung der inneren Reibung verknüpft sein muß. Die Mikroaufnahmen einer 2proz. „Lösung" von Natriumzelluloseglykolat vor (Fig. 5) und nach (Fig. 6) der Messung im Rheo-Viskometer nach Höppler realisieren diesen Vorgang eindeutig.

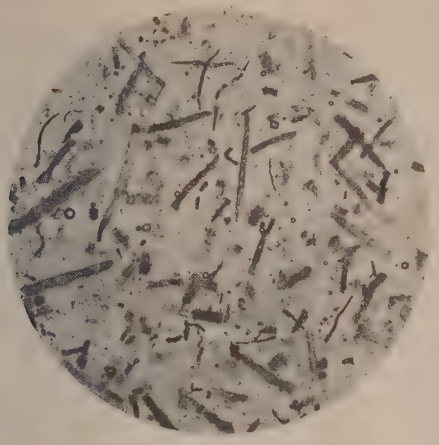


Fig. 5. 13 : 1.

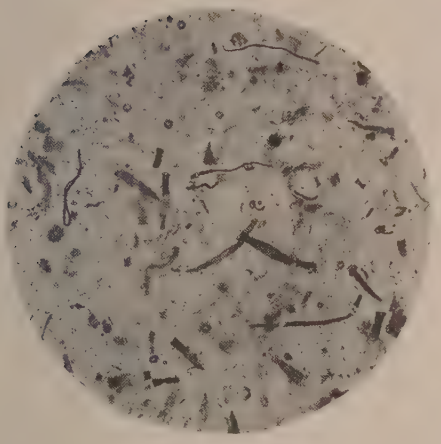


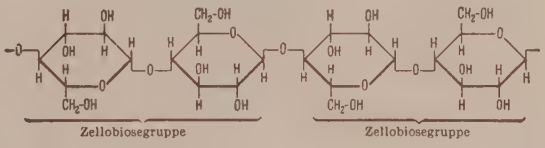
Fig. 6. 13 : 1.

Filmbildung.

Durch geeignete Ultrafiltration der vorbeschriebenen Systeme erhält man „tyndallfreie" Lösungen, die beim Eintrocknen Filme ergeben, welche die gleichen röntgenographischen Daten aufweisen wie das Ausgangsprodukt. Monomolekular gelöstes Natriumzelluloseglykolat verhält sich demnach in vorliegendem Falle genau so wie andere Zellulosederivate, die Kettenmoleküle lagern sich zu kristallgitterartigen Gebilden zusammen, welche durch Fransenverhängung gekennzeichnet sind. Die Lösung dieser Filme unterschied sich nicht von den Lösungen der Ausgangsstoffe. Wir haben demnach ein völlig konzentrationsreversibles System Xerogel⇄Lyogel⇄Lyosol vorliegen.

Reaktionsweise der Zellulose bei der Verätherung.

Die Verätherung der Zellulose beruht auf der chemischen Reaktionsfähigkeit der drei freien Alkoholgruppen im Glukoserest. Die Konstitution des Zellulosemoleküls nach Haworth



kann heute als gesichert gelten, ebenso das Bauelement der Zellulosestruktur, das Fransenmicell, welches wir uns als teils kristallines (parallele Anordnung der Ketten), teils amorphes (Fransen) Gebilde vorzustellen haben. Das viskosimetrische Verhalten des Systems Natriumzelluloseglykolat-Wasser wird, wie die hier mitgeteilten Messungen zeigen, in erster Linie durch zwei Faktoren bestimmt, und zwar durch die Anzahl der Substituenten im Glukoserest und die mehr oder weniger große Schonung der Kettenlänge bei der Verätherungsreaktion; denn auch die Sauerstoffbrücken sind reaktionsfähig und können unter Hydrolyse aufgespalten werden.

An Hand unseres Bildes vom micellaren Aufbau der nativen Zellulose kann man drei Arten Reaktionen erwarten: 1. Reaktionen, die sich nur im Fransenteil abspielen, 2. Reaktionen an der Oberfläche der Zellulosekristallite, die das Gitter nicht ändern (intermicellare Reaktionen), 3. Reaktionen, die sich im Gitter abspielen (intramicellare Reaktionen). Die rheologische Ausmessung des Verätherungsgrades der nativen Zellulose hat nun in den vorliegenden Beispielen gezeigt, daß die Ätherbildung der Zellulose bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Alkalizellulose diese drei Phasen folgerichtig durchläuft. Zunächst spielt sich die Verätherung im Fransenteil ab, da in diesem amorphen Bereiche die Kettenmoleküle der Zellulose der Umsetzung am leichtesten zugänglich sind. Mit dieser Ansicht befindet sich der Verf. in Übereinstimmung mit Schramek und Küttner[4]), die bei der Xanthogenierung der Zellulose annehmen, daß diese zunächst auf den röntgenographisch nicht erkennbaren Fransenteil beschränkt bleibt.

Wenn Zellulose sich nicht mit derselben Leichtigkeit veräthern läßt wie niedermolekulare Alkohole oder z. B. Natriumäthylat, so liegt dies

[4]) Schramek und Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331 (1935).

daran, daß es nur unter besonderen Bedingungen gelingt, die Hydroxylgruppen mit dem Reagens in Kontakt zu bringen. In trockener Zellulose ist das Spalten- und Porensystem zusammengefallen und öffnet sich erst unter dem Einfluß polarer Substanzen (Alkaliüberschuß), welche die Hydroxylgruppen solvatisieren. Das im Fransenteil zunächst gebildete Natriumzelluloseglykolat ist ein überaus hydrophiler Körper, dessen Solvatationsenergie die Kohäsionskräfte der Micellaggregate überwindet, d. h. die Zellulose quillt auf. Es findet hierbei eine Freilegung und Auflockerung der Enden der Kristallite statt, wodurch der inter- und intramicellare Ablauf der Reaktion gefördert wird.

Der Quellungsmechanismus verätherter Tracheiden.

Beim Verätherungsvorgang bleiben die Tracheiden im allgemeinen unverändert, sie unterscheiden sich mikroskopisch kaum vom Holzzellstoff.

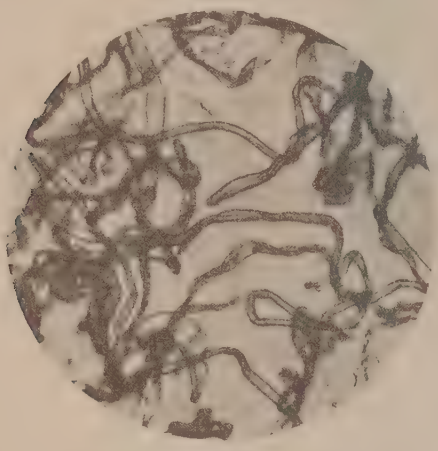


Fig. 7. 48 : 1.

Fig. 7 zeigt handelsübliches Natriumzelluloseglykolat aus Fichtenzellstoff. In Wasser gebracht, quellen die Tracheiden sofort auf das etwa zehnfache ihres Durchmessers auf (entsprechend einer etwa hundertfachen Volumenvergrößerung), um dann in kleinere Gefügeeinheiten kolloider Dimensionen zu zerfallen. Da die Fasertracheiden des Holzes je nach Alter und Bildungszeit (Frühholz, Spätholz usw.) bei der Verätherung verschiedene Reaktionsbereitschaft zeigen, findet man im mikroskopischen Bild (Fig. 5) der Aufquellung alle Reaktionsstufen vor, zumal bei dem technischen Natriumzelluloseglykolat monomolekulare und micellare Lösungszustände von vornherein nicht angestrebt werden, sofern eine hohe „Viskosität" des Präparates erwünscht ist. Durch Zusatz von Neutralsalzen zum Quellungsmittel (Wasser) gelingt es, die Quellungsenergie und -zeitdauer zu verzögern und entsprechend abzustufen. Verfasser schwemmte die Fasern in einer konzentrierten Natriumsulfatlösung auf, die 0,1 Proz. Methylenblau (zur Anfärbung) enthielt. Im mikroskopischen Präparat wurde das Quellungsmittel nach und nach durch geringer konzentrierte Na_2SO_4-Lösungen und schließlich durch reines Wasser ersetzt. Durch diese Steuerung des Quellungsvorganges können die einzelnen Quellungsstufen unter dem Mikroskop verfolgt und mikrophotographisch reproduziert werden. Dieser zeitlupenartige Verlauf der Quellung vermittelt zugleich wichtige Aufschlüsse über die Morphologie und Anatomie der nativen Zellulosefaser.

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich ausschließlich mit Natriumzelluloseglykolat, welches aus Tracheiden der Fichte hergestellt wurde. Zu beachten ist, daß die Tracheiden des Fichtenzellstoffes bereits einen äußerst energischen Aufschlußprozeß (Sulfitverfahren) hinter sich haben und hierbei die Mittellamelle (primäre Zellwand) beseitigt wurde. Da Energie und Zeitdauer des Aufschließungsverfahrens bei der Herstellung des Sulfitzellstoffes verschieden gehandhabt werden, können naturgemäß eindeutig definierte Fichtenholztracheiden nicht vorliegen, das Ausgangsprodukt stellt daher lediglich einen normalen handelsüblichen Sulfitzellstoff aus Fichtenholz dar.

Vorgreifend soll zunächst mitgeteilt werden, daß hunderte, durch Mikroaufnahmen belegte Einzeluntersuchungen folgendes Bild vom Aufbau der Tracheiden ergaben. Die Zellwand ist außen von einer Membran umgeben und auch innen gegenüber dem Lumen durch eine ähnliche schlauchartige Membran abgegrenzt. Beide Membranen werden bei der Verätherungsreaktion nicht voll erfaßt, sie sind widerstandsfähiger als die Zellwand, durch Methylenblau leichter färbbar und scheinen aus einer zellulosefremden Substanz zu bestehen.

Die Außenmembran ist durchlässig für Wasser, undurchlässig dagegen für kolloide Lösungen. Je nach ihrer Stärke wirkt sie bremsend auf den Quellungsvorgang und den Zerfall der eigentlichen Zellwand, bzw. vermag sie sogar die Quellung völlig zu verhindern. Das durch die Außenmembran in die Tracheide eindringende Wasser bewirkt Lösungsquellung der verätherten Zellwand. Durch den Quellungsdruck wird die

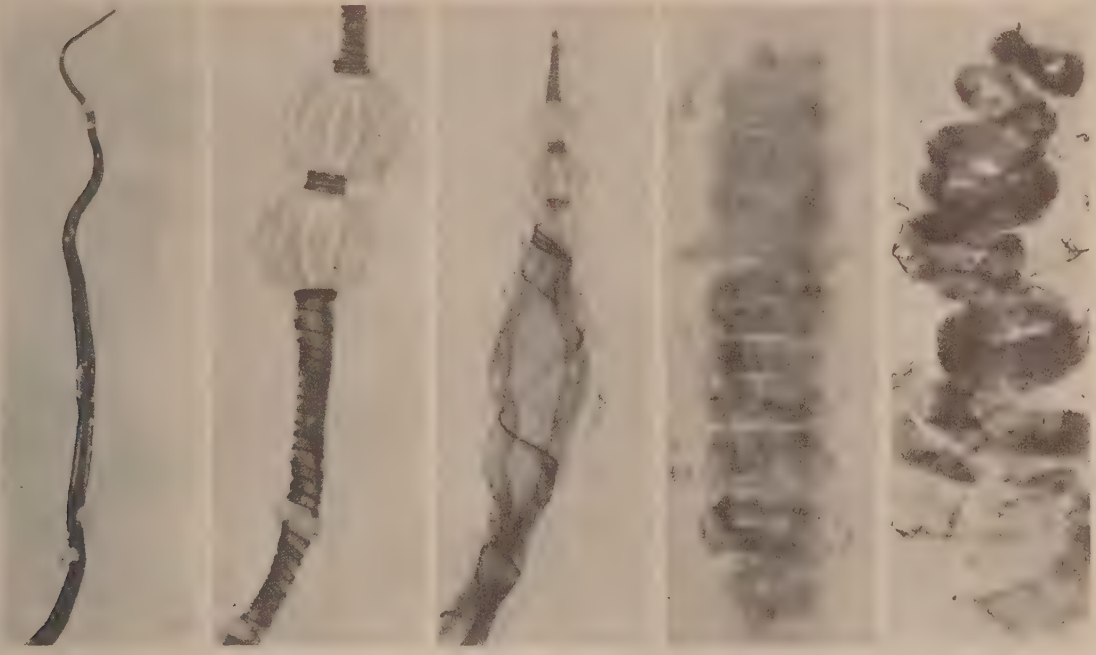


Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.
Fig. 8—12. 84 : 1.

Außenmembran gesprengt und die Zellwand quillt auf. Die Stärke der Außenmembran und ihr Aufbau ist bei den einzelnen Tracheiden desselben Holzzellstoffes verschieden. Teils wird sie in äußerst dünnen zarten Fetzen, die oftmals nur im Dunkelfeld sichtbar gemacht werden können, abgesprengt (Fig. 14), teils löst sie sich in Form von Schraubenbändern verschiedener Breite (etwa 10 bis 200 μ) von der Zellwand ab (Fig 17) und gibt sich damit deutlich als selbständiges Bauelement der Tracheide zu erkennen. Die gleiche Beobachtung beschrieb bereits W. Schramek[5]) bei xanthogenierten Natronzellulosefasern. Endlich konnte noch eine dritte Bauart der Außenmembran beobachtet werden, die (ähnlich den Leitgeweben) durch Verdickungsleisten von schraubenartiger Form gekennzeichnet ist. Im ungequollenen Zustand liegt diese Schraube Windung an Windung eng an der Zellwand an, scheinbar sind die einzelnen Gänge durch eine amorphe Kittsubstanz von der gleichen Zusammensetzung verklebt. Während im allgemeinen stets eine Verkürzung der Tracheiden beim Quellen zu beobachten ist, erfolgt im vorliegenden Falle eine Verlängerung. Der Quellungsstart ist zunächst gekennzeichnet durch das Auftreten von Korrosionsstellen an der Oberfläche der Tracheide (Fig. 8), die alsbald in bauchige Aufquellungen übergehen. Der weitere Verlauf der Quellung ist bei stärkerer optischer Auflösung gut zu beobachten (Fig. 9), die Faser streckt sich, die Schraubengänge werden auseinandergezogen und die aufquellende Zellwand tritt in Form von Bäuchen hervor. Hierbei werden die Schraubengänge zusammengeschoben, so daß die sogenannte Kugelbauchquellung entsteht. Des öfteren ist zu beobachten, daß nicht eine Zusammenschiebung der Schraubengänge, sondern eine Aufweitung stattfindet, die Kugelbauchquellung kann sich nicht voll entwickeln, und die hervorquellenden Bäuche der Zellwand werden eingeschnürt. In diesem Falle haben wir die, auch bei der Quellung von Baumwollfasern zu beobachtende, Spiralbauchquellung (Fig. 10) vorliegen. Diese Aufnahme zeigt auch deutlich die mit der Quellung der Tracheide einhergehende Vergrößerung des Lumens.

Die Mehrzahl der beobachteten Tracheiden zeigte nicht eingängige, sondern zwei- und mehrgängige Schrauben, die oftmals teils links-, teils rechtsgängigen Verlauf der Windungen aufwiesen. In solchen Fällen wird der Ablauf des Quellungsvorganges nicht von der Zellwand, sondern von dieser Art der „Panzerung" der Tracheiden be-

[5]) W. Schramek, Cellulosechem. **19**, 97 (1941).

Fig. 13.
276 : 1.

Fig. 14.

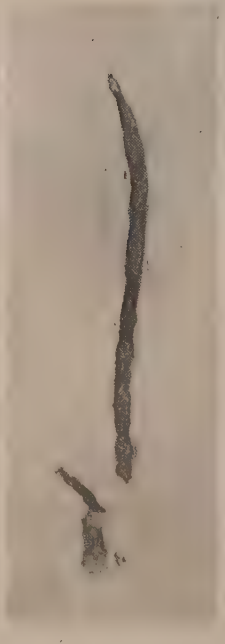
Fig. 15.

Fig. 16.

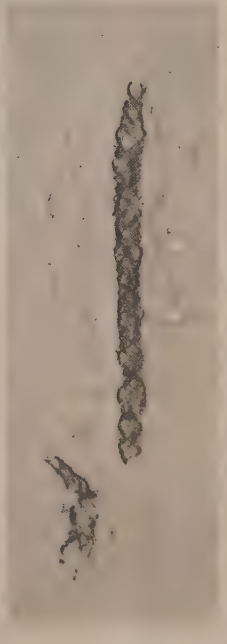
Fig. 17.

Fig. 14—17. 84 : 1.

a



b



c

d

Fig. 18. 84 : 1.

herrscht. In Fig. 18a—e ist eine Reihenaufnahme des Quellungsvorganges bei der gleichen Tracheide dargestellt. Hierbei tritt merkwürdigerweise wiederum eine Verkürzung der Faser während der Quellung ein, denn die Tracheide (a) streckt und verkürzt sich beim Auftreffen des Quellungsmittels (b), deutlich ist die Ausbildung einer „Struktur" und das Ablösen der „Kittsubstanz" (unverdickte Außenmembran) zu beobachten. Im Verlaufe der weiteren Quellung (c) findet eine weitere Verkürzung und Verdickung der Faser statt, die Schraubenstruktur wird deutlicher und die sich kolloid lösende Zellwand treibt die „Kittsubstanz" vor sich her. Da diese sich micellar bzw. monomolekular lösende Zellwand nicht anfärbbar ist und demgemäß im Hellfeld nicht festgestellt werden kann, können im mikroskopischen Bild nur die destruierten Reste der Schraubengänge beobachtet werden (d). Der endgültige Zerfall ist in (e) dargestellt.

Die Quellung der Zellwand kann naturgemäß am einwandfreisten verfolgt werden bei Tracheiden mit sehr dünner Außenmembran, letztere wird dann bereits beim Beginn der Quellung sofort abgestoßen und vermag nicht mehr deformierend auf die Quellung der Zellwand einzuwirken. Sofort nach Erreichung ihres Quellungsmaximums (entsprechend einer etwa 100-fachen Vergrößerung ihres Volumens) beginnt die Zellwand in mehr oder weniger kurze Hohlzylinder zu zerfallen (Fig. 11, 14, 15), die mitunter auch schraubenartigen Zusammenhang aufweisen. Auf Grund der Arbeiten von W. Schramek[6]), welcher bei xanthogenierten Natronzellulosefasern eine schraubenförmige Abwicklung der Zellwand beobachtete, kann angenommen werden, daß dieser Zerfallsmechanismus der normale ist und beim Natriumzelluloseglykolat nur darum nicht so deutlich beobachtet werden kann, weil es hier nicht gelingt, den Quellungsvorgang genügend abzubremsen. Auch beeinflußt, wie wir weiter unten sehen werden, die Innenmembran diesen Vorgang stark. Diese im ersten Zerfallsstadium gebildeten kurzen Hohlzylinder wickeln sich weiterhin ab zu entsprechend breiten Bändern (Fig. 12). Im Querschnittbild eines solchen Hohlzylinders (Fig. 19) ist die Anlage zu diesem Vorgang deutlich zu erkennen. Bei sehr sorgfältiger Abbremsung der Quellung sind in einem sehr engbegrenzten Gebiet der Quellungsreaktion weitere Struktureinzelheiten dieser Bänder nachweisbar, insbesondere, wenn es durch mechanische Operationen (Druck auf das Deckglas) gelingt, diese Bänder in Lamellen solcher Schichtstärke zu zerlegen, die der Schärfentiefe der verwendeten Optik entsprechen, anderenfalls wird ein optisch homogener Aufbau vorgetäuscht. Aus Fig. 13 ist ersichtlich, daß die von älteren Forschern angenommene längsfibrillare Bauart der Zellwand der Tracheiden durchaus bestätigt werden kann.

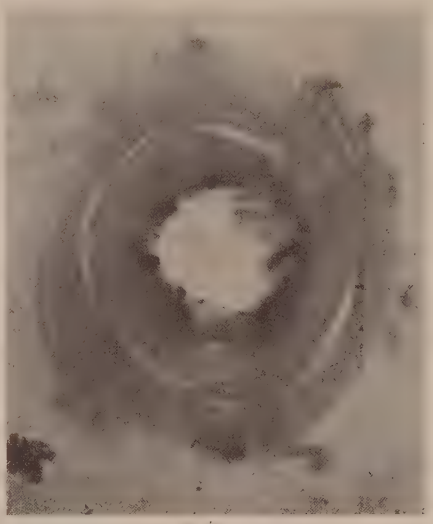


Fig. 19. 420 : 1.

Fig. 20. 84 : 1.

[6]) W. Schramek, a. a. O., S. 100. Der Verfasser verdankt die Anregung zur Ausrichtung der Untersuchungen auf diese Phase des Tracheidenzerfalls Herrn Prof. Schramek (Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie, Dresden).

Die Innenmembran ähnelt, was Stärke und Aufbau anbetrifft, weitestgehend der Außenmembran. Es konnten alle möglichen Dimensionen beobachtet werden, vom dünnsten, kaum wahrnehmbaren Häutchen (Fig. 11) bis zum festen Schlauch (Fig. 15), oftmals füllt die Membransubstanz das Lumen völlig als Strang aus (Fig. 16). Auch ein-, mehr-, links- und rechtsgängige schraubenartige Verdickungsleisten waren feststellbar, letztere hängen gewöhnlich an der Spitze der Tracheide mit der Außenmembran zusammen (Fig. 14). Das Querschnittsbild Fig. 19 entstammt der Tracheide (Fig. 14), die Lage der schraubenartigen Verdickungen der Membran ist deutlich zu erkennen, während die abgestoßene unverdickte Innenmembran („Kittsubstanz") als zartes wolkiges Häutchen im Lumen wahrnehmbar ist.

Naturgemäß wird der Zerfall der Zellwand in Ringe, oder ihre schraubenartige Abwicklung, durch die Stärke der Innenmembran stark beeinträchtigt, da, im Gegensatz zur Außenmembran, die Zellwand äußerst fest an der Innenmembran haftet. Tracheiden, bei denen das Lumen völlig ausgefüllt ist, zerfallen überhaupt nicht in Ringe, sondern die Zellwand löst sich in breiten Lamellen fächer- oder schirmartig ab (Fig. 20).

Die vorbeschriebenen Untersuchungsergebnisse stellen nur eine charakteristische Übersicht über das vom Verfasser bearbeitete Gebiet dar, denn bei der großen Mannigfaltigkeit des Aufbaues der Tracheiden ist eine erschöpfende Behandlung des Quellungsmechanismus in einem Einzelaufsatz unmöglich.

Zusammenfassung.

Es werden Hydrosole des Natriumzelluloseglykolates (wasserlösliche Zellulose) mit dem Rheo-Viskometer nach Höppler gemessen. Das Meßinstrument wird erstmals ausführlich beschrieben. Die bei unterschiedlichen Schubspannungen aufgenommenen Fließkurven zeigen durchweg starkes strukturviskoses Verhalten der Sole. Thixotropie konnte nicht beobachtet werden, dagegen ein Viskositätsabfall im Verlaufe der Messungen, der als Rheodestruktion gedeutet wird. Dieser Vorgang wird überlagert durch rheopektische Erscheinungen. Die Filmbildung des Natriumzelluloseglykolates, sowie die Reaktionsweise der Zellulose bei der Verätherung wird erörtert und der Quellungsmechanismus verätherter Fichtenholztracheiden an Hand von Mikroaufnahmen ausführlich dargestellt.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik und Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

Verdoppelungen von Biokolloiden.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die der mikroskopischen Untersuchung noch zugänglichen Zellen, Zellkerne und Chromosome vermehren sich meist so, daß in gewissen Abständen Verdoppelungen aufeinander folgen. Von den ins kolloide Gebiet gehörenden Genen setzen die Genetiker voraus, daß bei jeder Zellteilung aus einem zwei entstehen, und nicht mehr. Von den meist noch gerade mikroskopisch erfaßbaren Mitochondrien ist behauptet worden, jede der Tochterzellen enthielte in ihrem Protoplasma eben so viele, wie die Mutterzelle[1]). Entsprechende Abschätzungen scheinen bei den Plastiden der Pflanzenzellen, die E. Küster in seiner „Pflanzenzelle" ausführlich behandelt hat, noch zu fehlen. Wenn er sie als „lebendig" von den toten Inhaltsstoffen (Stärke, anorganische Kristalle) so streng unterscheidet, so geschieht das hauptsächlich, weil er ihnen die Fähigkeit zur Synthese des Gleichen zuschreibt. Die Virusforscher schreiben diese Fähigkeit dem Virus auch dann zu, wenn sie ihn als leblosen Kristall bezeichnen. Bei Viren und Phagen darf man vielleicht auch den Weg über Verdoppelungen annehmen. Das ist allerdings schwieriger festzustellen, weil eine Kuppelung jeder Verdoppelung an die Verdoppelung der Zelle anscheinend fehlt, die sich beim Gen als Steuerung äußert.

[Die unter besonderen Verhältnissen, z. B. pathologischen oder bei experimentellen Eingriffen usw. auftretenden groben Abweichungen in den Steuerung von Kernbestandteilen usw. bleiben hier zunächst unberücksichtigt, obgleich sie einmal wichtige Aufschlüsse über den Mechanismus auch der normalen Vorgänge liefern werden. Das ältere Schrifttum hierüber findet sich in einer Monographie von G. Politzer (1934): „Pathologie der Mitose." Seitdem sind besonders die Colchicin-Beeinflussungen hinzugekommen. Wie sich hier Kernbestandteile

[1]) Wenn E. Küster bei den Mitochondrien die Möglichkeit einer Neubildung (ohne vorhandene Mitochondrie als Keim) nicht ganz ausschließen will, so könnte das damit zusammenhängen, daß Mitochondrien früher schwer von kleinen Lipoidtröpfchen zu unterscheiden waren. C. Dittmar (1941) spricht dagegen in seinen Arbeiten über karzinogene Stoffe von einer Vererbung auf die Tochtermitochondrien, vergleicht sie also mit den Genen. Und er lehnt die Anschauung von Bensley (1937) ab, wonach sie durch Entmischung (Komplexkoazervation) aus dem Protoplasma de novo entstehen sollen.

ungebührlich häufen können, so kann es wohl auch beim Virus zum Anwachsen zu verhältnismäßig großen Kristallen kommen.]

„Cellula omnis e cellula." Dieser Satz von Virchow (1855), der die verhältnismäßig großen Zellen betraf, ist von Frey-Wyssling (1933) mutiert worden in „Structura omnis e structura". Er will damit sagen, daß Strukturen im lebenden Protoplasma nur im Kontakt mit bereits vorhandenen gleichen Strukturen verwirklicht werden. Schon bei E. B. Wilson (1923) kann man vermuten, daß er auch an eine Verdoppelung arteigener Eiweiße, Eiweißmoleküle gedacht hat. Beschränkt man sich auf diese und einige andere arteigene Stoffe, so möge der Satz von Koltzoff (1926) erörterungswürdig sein: „Molecula omnis e molecula." — Als Stütze für die Annahme, daß während einer Zellteilung die Anzahl jener Eiweißmoleküle sich gerade verdoppelt hat, darf wohl die Tatsache angeführt werden, daß die Masse einer Tochterzelle normalerweise die gleiche ist wie die ihrer Mutterzelle in jenem Zeitpunkt, wo sie selber als Einheit entstand. Beide Tochterzellen zusammen haben also die doppelte Masse und damit wohl die gleiche Molekülzahl. — Bei den meisten Peptisationen der meisten kolloidchemischen Versuche in vitro kommt es dagegen zu mannigfaltigeren Zerspaltungen, so daß der Vergleich mit ihnen beschränkt ist.

Eine Anzahl von Tatsachen und Deutungsversuche, die diese außerordentlich wichtige Eigenschaft alles Lebenden dem Verständnis vielleicht etwas näher bringen könnten, wird hier nebeneinander gestellt. Dabei wird es überraschen, wie selbst im Gebiete des mikroskopisch oder mit dem Mikromanipulator Erfaßbaren die Angaben oft noch sehr widersprechend sind. Für den Kolloidchemiker wäre es z. B. wichtig, ob der sogenannte Ruhekern, in dem sich so Wesentliches für manche Teilungen abspielt, wirklich eine Membran besitzt. Der eine Morphologe nimmt sie an, der andere leugnet sie. Ebenso ist es mit der Strahlenfigur der Spindel. Aneinanderlagerung gleicher Teile wird bei der homologen Konjugation von Chromosomen angenommen. Dasselbe vermutet der Eine bei Antigen und Antikörper. Der Andere neigt zu der, auch dem Kolloidchemiker geläufigeren Anschauung, daß ungleiche, z. B. elektrostatisch entgegengesetzt geladene, Anteile der beiden Partner sich zusammenfinden. — Auf Teleologisches, z. B. eine Notwendigkeit der Nurverdopplung zur Konstanthaltung der Chromosomenzahl, kann hier natürlich nicht eingegangen werden, obgleich die Bewunderung all dieser „Zweckmäßigkeiten" nicht geleugnet werden kann.

Bei der kolloidchemischen Einstellung ist es auch kaum angebracht, sich in den Streit derer zu mischen, die mit Virchow, Aschoff und neuerdings besonders ausgesprochen Huzella in der Zelle die kleinste Lebenseinheit erblicken, und derer, die in Organellen, Plastiden usw. innerhalb der Zelle niedere Lebenseinheiten sahen und dafür viele Namen geprägt haben. Die Streitfrage würde jetzt bis zu den arteigenen Eiweißen hinunter gehen. Der von Timoféeff-Ressovsky geprägte Name „Biologische Elementareinheiten" wäre auch auf sie anwendbar. Der Ausdruck Biokolloid oder Biomolekül soll nur andeuten, daß bei ihnen Verdoppelungen möglich sind.

Zwei Arten von Verdopplung sind zu unterscheiden: Erst verdoppelt sich die Masse, dann die Zahl. — Diese scharfe Sonderung ist mir zum erstenmal in einer auch sonst tiefschürfenden Arbeit von C. Voegtlin[2]) (1930) begegnet. — Die Teilung ist also erst der zweite Akt. Deshalb wurde das Wort nicht in den Titel genommen und darin von (mehreren) Verdoppelungen gesprochen.

Volumzunahme durch Quellung, an deren Bedeutung in der Biologie der Kolloidchemiker vielleicht zuerst denken mag, kommt hier nicht in Betracht. Nicht auf den Raum kommt es an, sondern auf das Material. Der Angelköder muß als Beute neue Angelköder bringen. Das Weizenkorn im Ackerboden macht diesen Witz zur Wirklichkeit. — Der Gedanke an Polymerisationen liegt nahe, ist aber gefährlich. Allerdings können die wertvollen Aufschlüsse von Scheibe über den Mechanismus der Anlagerung der sich polymerisierenden Farbstoffe an Glimmer in der Matrizen-Theorie nicht übergangen werden. Denn bei diesen Polymerisationen lagern sich vorher fertig bestehende Teile von ABC an. Das wäre vergleichbar mit der Kopulation zweier Kerne oder mit der Geldrollenbildung der Erythrozyten. Bei der Verdopplung I der Kerne usw. ist aber die Anlagerung von ABC verbunden mit einer Neubildung desselben aus A + B + C, also mit einer Assimilation.

Diese Assimilation setzte die Anwesenheit eines Keims von ABC voraus. Ein einfacher Vergleich mit der Keimwirkung eines Alaunkriställchens auf eine übersättigte Alaunlösung ist nach dem Vorgenannten nicht möglich. Trotzdem sind auch Seitenblicke hierauf notwendig, da auch in den Lebewesen Übersättigungserscheinungen eine sehr große Rolle spielen. Wichtiger aber ist die Beachtung des noch nicht umfangreichen Schrifttums über die Synthesen durch Fermente. Dabei ist wieder in Rechnung zu setzen, daß das Synthetisierte einem vorgelegten Modell entsprechen muß.

Bei der zweiten Verdopplung, der Halbierung, wird der Blick hauptsächlich auf die treibenden Kräfte gerichtet. Die Einzelheiten des Weitauseinandertreibens des einmal geteilten und die Verlagerung der Hälften in die Tochterzellen, d. h. das, was die Morphologen bisher hauptsächlich interessiert hat, gehören nicht hierhin. — Die Verschiedenheit der Verdopplung der Masse und der Zahl könnte dazu verlocken, den ganzen Stoff nach diesen beiden Gesichtspunkten einzuteilen. Aber die Darstellung muß etwas weniger gezwungen bleiben, damit die Gesamtauffassungen einzelner Forscher nicht zu sehr dispergiert werden.

---

[2]) Darin heißt es auch noch: „Es muß dauernd in Erinnerung bleiben, daß eine Zellteilung keine Teilung einer Einheitlichkeit (homogeneity) ist, sondern die Teilung eines heterogenen Systems, dessen verschiedene Teile selbst der Teilung unterliegen (in einigen Fällen, wie bei den Chloroplasten wahrscheinlich quantitativ) und zwar als Vorläufer der Zellteilung. Diese Auffassung ist von einigen Forschern auf praktisch alle morphologischen Zellbestandteile ausgedehnt worden." — Das war 1923 von E. B. Wilson fast noch umfassender mit den Worten gesagt worden: „Ich neige zur Annahme der Möglichkeit, daß viele dieser Teilchen, so als wenn es submikroskopische Plastiden wären, sich eine bleibende Indentität durch Wachstum und Multiplikation bewahren, ohne Verlust ihrer spezifischen individuellen Art."

„Sich verdoppeln" ist nach L. W. Janssen (1939) ein zu viel sagender Ausdruck. Beim Virus tritt Vermehrung nur innerhalb bestimmter Zellen ein. Die oft vorgetragene Ansicht, daß Virus und Phage eine Ausnahmestellung einnähmen, ist nicht berechtigt. Der Zellkern braucht dazu umgebendes Protoplasma. Die Spindel ist oft als ein Teilungsapparat für die Chromosomen aufgefaßt worden. Dabei wird allerdings meist vergessen, daß aus der Spindel selbst zwei werden. Das Rätsel des Primärvorgangs ist also nur verschoben.

Jedenfalls sollte der Vorschlag von Janssen zur Vermeidung des „Sich" befolgt werden, wenigstens so lange es sich um kleinere Gebilde als die Zellen handelt.

Obgleich Janssen die beiden Verdopplungsarten noch nicht unterscheidet und obgleich nach seinem Schema die Vervielfältigung beliebig weit gehen kann, also sich durchaus nicht an die Etappen von Verdopplungen hält, sei seine Auffassung schon hier gekennzeichnet als Gegensatz zu der Auffassung von Jenen, welche in den Bewegungen der Chromosomen usw. etwas Autonomes sehen, und nach deren Darstellung Ausdrücke wie Selbstreproduktion vielleicht auch für die arteigenen Eiweiße, Fette, Lipoide, Sterine, Alkaloide usw. berechtigt wäre. — Janssen nimmt vielmehr an, daß diese aus Glukose durch Ribonukleoproteide des Zytoplasmas synthetisiert werden. Diesen „Syntetisierer" bezeichnet er als „Maschine"[3]). Und diese werden geliefert von einer höheren Einheit im Kern, die er als „Maschinenfabrik" bezeichnet. Ihr wesentlicher Bestandteil ist Thymonukleoproteid. Und nun folgt das Unerwartete: Dieses, also die Maschinenfabrik, soll die Fähigkeit zur Selbstproduktion haben. Man fragt sich, weshalb der Primäreffekt im komplizierten System gesucht werden soll, statt das kompliziertere durch die Eigenschaften z. B. der Biokolloide zu deuten, so wie z. B. Abderhalden Eigenschaften höherer Organismen in Abhängigkeit von ihren Eiweißen bringen will.

Aber vor der Aufzählung einiger dahingehender Deutungsversuche wird es nützlich sein, einige kolloidchemische Begleiterscheinungen zu erwähnen, welche Verdopplungsvorgänge begleiten. Vielleicht ist auch aus dem Gebiet, welches der mikroskopischen Untersuchung zugänglich ist, der eine oder andere Rückschluß auf die Biokolloide möglich.

Die Oberflächenspannung wird von den in der Kolloidchemie hauptsächlich behandelten Energieveränderungen seit Bütschli (1876) am häufigsten in den Deutungsversuchen für die Verdopplung der Anzahl genannt. Besonders die weniger verwickelten amitotischen Teilungen verlocken dazu. Die Erwähnung sehr vieler Stellen aus dem biologischen Schrifttum erübrigt sich deshalb, weil das Wort nur gebraucht wird, um ein Verbundensein mit der Kolloidchemie vorzutäuschen. Oft angeführt (selbst von H. Freundlich 1922) wird die Einschnürung eines Öltropfens durch einen in einer Äquatorialzone aufgelegten, mit Seife bestrichenen Fadens, die B. Robertson (1919) beschrieben hatte. So lange nicht begründet wird, weshalb sich in einer Zelle die beiden Pole als Gegensatz zu dieser Äquatorialzone ausbilden, bedeutet das so viel wie die Voraussetzung einer präexistierenden Differenzierung in der Zelle. Statt Robertsons Versuch könnte man auch das Durchschneiden einer Kugel mit dem Messer mit gleichem Recht als Modell der Zellteilung bezeichnen. Mit Recht hat J. Gray (1922) deshalb vor derartiger Kolloidchemie gewarnt[4]).

Das was Gray über diese Kritik hinaus vorträgt, sei als Beispiel dafür angeführt, wie man sich hier zu helfen sucht: Eine Oberflächenspannungstheorie allein genügt nicht. Es müssen Kräfte innerhalb der Zelle sein, welche mit den Oberflächenspannungskräften wetteifern. Diese werden in dem Voneinanderbewegen der Astern gesucht. Es sei deshalb unnötig, Unterschiede in der Oberflächenspannung der Zellen an den Polen und am Äquator anzunehmen. Eine bloße Verschiebung des Rätsels! Denn ein Deutungsversuch für die Teilung und Bewegung der Astern wird überhaupt nicht versucht. — Immerhin ist es wieder ein Hinweis, daß bei mitotischen Teilungen in den Astern ein Primäreffekt gesucht werden kann.

Physikalischer ist Friedel (1922) eingestellt, wenn er darauf weist, daß in smektischen Systemen (einer Art der flüssigen Kristalle) die Oberflächenspannung längs der Achse der stäbchenförmigen Teilchen geringer ist als quer dazu und daß deshalb der flüssige Kristall mehr zur Zylinderform neigt. — Wieder kann das dazu verlocken, Ursachen für die Gestalt eines Ganzen in seinen Molekülen zu suchen.

Lezithin gehört zu den smektischen Körpern, die also in ihrem Molekül schon Polarität in bezug auf Oberflächenspannung zeigen. Da Wasser von den Flüssigkeiten (abgesehen von den geschmolzenen Metallen) die größte Oberflächenspannung besitzt, führt Wasseraufnahme ins Lezithin zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung. Dadurch Rundung des vorher Gestreckten. Dadurch werden enge Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Quellung oder Entquellung aufgedeckt. Relative Wasserverminderung kann auch durch Lezithinsynthese auftreten, Wasservermehrung durch juveniles Wasser, das bei der Kondensation von Aminosäure zu Polypeptidketten auftritt. Obgleich die Lipoidhüllen-Theorie erst ein halbes Jahrhundert später auftauchte, hat Virchow (1854) bei der Entdeckung der Myelinfiguren gleich ihre Bedeutsamkeit für eine Änderung der Zellstrukturen vermutet.

Die Viskosität läßt nicht an Treibendes denken wie die Oberflächenspannung. Aber eine Viskositätsverminderung kann z. B. das Eingreifen einer

[3]) Die „Matrize" ist hier also nicht das arteigene Protein selber, sondern ein anderes Molekül. Das hätte mehr Ähnlichkeit mit der Polymerisation gewisser Farbstoffe bei der Bindung durch die K-Atome einer Glimmeroberfläche bei den Versuchen von Scheibe. — Bei der Übertragung dieser Anschauungen auf das Virus heißt es: Es besteht aus einem Ribonukleoproteid. Mit dem Eindringen desselben in das Zytoplasma erhält dieses eine falsche Maschine. Diese soll nun die Maschinenfabrik im Kern so verändern, daß sie weitere falsche Maschinen liefert.

[4]) Ein anderer kolloidchemischer Irrtum wird von J. Spek (1926) in einer Arbeit von Heilbrunn (1925) nachgewiesen. Dieser hatte einen Ausdruck von Quincke (1902) so verstanden, als wenn sich auch eine Gallerte unter dem Einfluß der Oberflächenspannung abrunden könne. In Wirklichkeit hat Quincke nur gesagt, daß sich die Kugelform eines Sols bei seinem Übergang in eine Gallerte erhalten könne.

veränderten Oberflächenspannung erleichtern, wie ein Glasstab sich erst beim Schmelzen zu Tropfen formt. Viele Ursachen für Viskositätsänderungen wären hier in Betracht zu ziehen. Assimilation und Dissimilation ändern sie durch Veränderung des Dispersitätsgrades. Aber gleich große Änderungen können beim Gleichbleiben der Masse der Einzelteilchen und ihrer Zahl eintreten, wenn nur die Teilchenform sich ändert: Ein Übergang der kugeligen in die gestreckte Form steigert die Zähflüssigkeit erheblich. Und solche Änderungen erfolgen während der Mitose. Das p_H greift ein durch Veränderung des Quellungsgrades und der elektrischen Ladung der Teilchen. Das p_H selbst ist wieder abhängig vom Stoffwechsel. Dieser stellt sich nach Druckrey (1941) auch bei anderen Reizungen der Zelle um. Trotz der Vielheit solcher Einflüsse besteht die Aussicht, hier einmal ein klares Bild zu erhalten, wenn man den Einfluß all der vielen Veränderlichkeiten zugleich in Rechnung setzt. Wie R. Simha (1940) bemerkt, wird dabei auch die Biegsamkeit der stäbchen- oder blättchenförmigen Teilchen von Bedeutung sein.

K. Kato (1933), der die Brown'sche Bewegung einiger Granula in Pflanzenzellen als Maßstab für die Viskosität benutzte, findet sie in verschiedenen Anteilen des Zytoplasmas verschieden groß. Während der Diakinese steigt sie besonders in der Nachbarschaft des Kerns an. Der Inhalt des Kerns hätte jedoch nach dieser Beurteilungsart geringere Viskosität als das Zytoplasma. Kato rät allerdings selbst noch zur Vorsicht. Anderes über den Kern hat A. Conard (1939) in seiner inhaltreichen Monographie zusammengetragen.

Den von E. Albrecht (1898) beim Seeigelei beobachteten Anstieg der Viskosität des Zytoplasmas bringt L. V. Heilbrunn (1915) und R. Chambers (1919) in Zusammenhang mit dem Erscheinen der Spindelfigur. Bei der weiteren Verfolgung der kolloidchemischen Änderungen durch Chambers wird man auch an die von Wo. Ostwald schon früher angenommenen Gerinnungsvorgänge bei der Asterbildung erinnert. Um den Spermakopf bildet sich ein wachsender Ball gallertiger Konsistenz mit dem Wilson'schen Hyaloplasma im Mittelpunkt der Strahlungsspindel. Eine hyaline Flüssigkeit sondert sich ab von dem halbfesten Zytoplasma und fließt in feinen Strömen zentripetal zum Mittelpunkt der Aster. Das macht das Strahlungsbild. Das Verschwinden des Spermaasters führt Chambers auf Verflüssigung zurück. Dann folgen noch weitere Verflüssigungen und Halbverfestigungen aufeinander, wobei immer wieder von den wenig umschriebenen Polen die Rede ist, die im Abschnitt über die Spindel zu behandeln sind.

Bei Nereis-Eiern soll nach Heilbrunn (1921) der Unterschied in den Viskositäten deshalb geringer sein, weil die Spindel kleiner ist. Die Angaben über den weiteren Verlauf während der Mitose sind bei Heilbrunn noch etwas verwirrend. Auch bei D. Kostoff (1930), der bei Pflanzenzellen einen Anstieg der Viskosität des Protoplasmas während der Metaphase findet, ist daran zu denken, daß sich nach Wegnahme der Kernmembran (vielleicht!) Protoplasma und Kernbestandteile mischen. Im zweiten Teil der Anaphase und während der Telophase soll wieder ein Anstieg der Viskosität erfolgen. Die Angaben von H. Pfeiffer (1934) über die Lichtbrechung beziehen sich zwar auf ein anderes Objekt, weisen aber auch auf einen kolloidchemischen Wandel in der Telophase hin: Die während der Prophase erfolgte Steigerung der Lichtbrechung nimmt hier wieder ab. Auch hier muß man noch Brücken zu schaffen versuchen.

Auch über den Einfluß der im Experiment einwirkenden Salzlösungen usw. auf die Viskosität ist gestritten worden. L. V. Heilbrunn (1925), der das Verhalten beim Zentrifugieren als Maßstab für die Viskosität benutzte, kam zum Schluß: Was die Viskosität innerhalb der Zelle erhöht und vielleicht sogar eine Gallertbildung schafft, fördert die Zellteilung. J. Spek (1926) führt dagegen die Förderung der Zellteilung durch LiCl auf eine Verflüssigung zurück. Heilbrunn schreibt dem LiCl dagegen eine Gallertbildung zu, dem $CaCl_2$, bei welchem Spek eine Hemmung der Zellteilung beobachtet hatte, eine verflüssigende Wirkung. Spek erklärt: $CaCl_2$ kann gar nicht die Zellwand durchdringen. Bringt man aber $CaCl_2$ in den Zellinhalt hinein, so erfolgt die auch sonst kolloidchemisch zu erwartende Gallertbildung. — Die Verminderung der Viskosität von Spirogyra bei Behandlung mit hypertonischer Rohrzuckerlösung führt H. T. Northen (1939) auf einen Übergang der Fadenform der Proteinmoleküle in eine mehr kugelförmige zurück.

Die nahe hiermit verwandten Quellungs- und Entquellungsverhältnisse sowie ihren Einfluß auf die Spiralenbildung der Chromosomen oder Zurückdrängungen begonnener Umwandlungen hat Y. Kuwada (1937) auf Grund von Beeinflussungen durch hypertonische Lösungen untersucht. O. Bank (1937) suchte Beziehungen zur Komplex-Koazervation. B. Wada (1939) konnte mehrere Chromosomen durch künstliche Entquellung zu einem Ruhekern zusammenschließen.

Der Begriff Molekül ist in der Kolloidchemie noch stark umstritten. Das kann hier nur durch die Nennung von Wo. Ostwald und H. Staudinger als Gegenpole gestreift werden. Auch die Frage, ob man dem Virus das Lebendige austreiben darf, wenn man es als Molekül auffaßt, soll ja unbehandelt bleiben. [Immerhin wird man dabei in Erinnerung behalten müssen, daß Timoféeff-Ressovsky[5]) (1935) auch beim Gen zur Auffassung als Molekül neigt.] Unbestritten ist der Gebrauch des Wortes Molekül beim Albumin oder Globulin, die hier im gleichen Atemzug mit Virus, Phage, Gen genannt werden. Zur Berechtigung dieser Aneinanderreihung wird Vielen der Hinweis auf Svedberg nicht genügen, auch wenn hinzugefügt wird, daß er Virus und Gen in dieser Hinsicht als sehr ähnlich bezeichnet. Denn es mehren sich die Stimmen, welche beim Virus einen verwickelteren Aufbau annehmen. Stanley's Viruskristall ist etwas verschwommener geworden, seitdem ihn J. Bernal (1941) als flüssigen Kristall definiert. D. h. einzelne, sehr viel kleinere Kristallite seien hier durch Wasser oder ein anderes Dispersionsmittel voneinander getrennt. Daß die mechanischen Eigenschaften dadurch nicht sehr geändert zu werden brauchen, wird man verstehen, wann man sich einer Diskussionsbemerkung von Vorländer erinnert:

[5]) Ein einziges, besonders großes Molekül: „Atomverband im Gleichgewichtszustand". Strahlende Energie kann Mutation schaffen durch „Umlagerung der Atome in eine andere Gleichgewichtslage innerhalb des Molekülverbandes". — Das könnte wohl der allotropen Umwandlung des Selens durch Licht gleichgesetzt werden.

Auch ein flüssiger Kristall könnte so hart sein, daß man dem Gegner den Schädel damit einschlagen könne.

Viel wesentlicher ist die Zugabe der Meisten, daß Virus und Phage einen Aufbau aus verschiedenen chemischen Stoffen habe und daß man den verschiedenen Anteilen der „Symplexe" verschiedene Funktionen zuzuschreiben habe. E. Weineck (1940) konnte bei einem Virus die Eiweißkomponente, die für die Immunisierung verantwortlich ist, von der Lipoidkomponente trennen, welche die Virulenz[6]) veranlaßt. Beim Gen oder wenigstens bei den Chromosomen ist es der Nukleinsäure-Anteil. Denn nicht Alle gehen mit der ersten Auffassung von Casparssen (1936) so weit, im Nukleoproteid nur einen Trägerbestandteil des Chromosoms zu sehen. Nun sprechen aber gerade diese von einer salzartigen Bindung der Nukleinsäure an die Aminogruppen des Eiweißes, das zuweilen als durchlaufender Strang aufgefaßt wird. Und das bedeutet gerade wieder das Hineintragen des Begriffes „Molekül" in dieses Gebilde. Und wie ist es denn mit den Molekülen der Albumine, Globuline? Es gibt organische Chemiker, welche — auch unabhängig von Bennhold's Vehikelfunktion — innerhalb der Lebewesen diese einfachen Eiweiße immer an Kohlehydrate, Lipoide usw. verkettet sehen wollen. Es gehört fast schon Juristerei dazu, hier Ordnung zu schaffen. Das deutsche Patentamt hat in dieser Beziehung einen wichtigen Schritt getan, seitdem es in gewissen Mischungen von Arzneimitteln Neubildungen von Molekülen im Sinne der klassischen Chemie anerkennt. In diesem Sinne können Gen, Virus und Phage dem Albumin näher rücken.

Die „Energieleiter" haben in der Treffertheorie der Gen-Mutationen große Bedeutung erlangt. Es ist nicht ohne Grund, wenn ihre Erwähnung hier gleich auf die Erörterungen über die Moleküle folgen. Lange vor Prägung des Namens haben sich die photographischen Chemiker mit den Vorgängen in ihnen beschäftigt. W. Leczynski (1926) wies nach, daß das beim Fajans'schen Primärprozeß aus dem Br^- freiwerdende Elektron nicht zu einem der unmittelbar benachbarten Ag^+ geht, sondern daß es das Gitter des AgBr-Korns auf weite Strecken durchwandern kann. In der Folge wurde dann festgestellt, daß die an verschiedenen Stellen des Korns freigewordenen Elektronen dorthin gehen, wo sich (vorgebildete) Reifungskeime aus Ag oder Ag_2S befinden. Eine Energieleitung geht also der Löschung des Elektrons vorher. Das setzt die Einheit eines Gitters voraus. Eine Übertragung von einem zum Nachbarkorn ist nicht möglich. Aber möglich ist die Übertragung von einem Fremdstoff auf das AgBr-Korn, wenn der Kontakt genügt. So kann nach J. Eggert (1928) der an das AgBr adsorbierte sensibilisierende Farbstoff Elektronen an das AgBr-Korn abgeben. Vgl. dazu besonders G. Scheibe, 1941. Verhalten sich solche komplizierten Energieleiter (El) elektronisch als Einheit, so wird man auch dem im vorigen Abschnitt besprochenen die Bezeichnung als El-Einheit nicht verwehren können. — Die Übertragung dieser Anschauungen auf das biologische Gebiet stammt von Geffron (1937): 2500 Chlorophyllmoleküle nehmen als „Assimilationseinheit" Lichtenergie auf, um sie an ein einziges CO_2-Molekül zu übertragen. So faßt P. Jordan (1938) das Riesenmolekül des Gens bei der Bestrahlung als El-Einheit auf. Für Kaplan (1940) ist es die Nukleinsäure der Chromosomen und in den Genen findet die „Löschung" der Energie statt. — Im Sinne der El scheint es also erlaubt, Albumin, Virus, Gen, sogar Chromosom in einem Atem zu nennen, wenn man ihnen die Bezeichnung als Moleküle auch abstreiten sollte. Diese El-Natur kann sehr bedeutsam sein für die Verdopplung I, auch bei komplizierten Gebilden, vielleicht auch für die Verdopplung der Zahl.

Die Frage nach dem Aggregatzustand des Protoplasmas usw. ist deshalb so wichtig, weil eine Gitteranordnung Voraussetzung für das El ist. Die Wahl eines Titels, die F. Möglich (1938) einer Abhandlung hierüber gibt, ist hier stark richtungsgebend. Er spricht nicht nur von Kristallen, sondern auch von Molekülkomplexen. Letztere können aber Bestandteile von Flüssigkeiten, Solen sein. Wenn man in dem großen Handbuch über „die Pflanzenzelle" von E. Küster (1935) immer wieder die Vorliebe für den flüssigen Zustand des Protoplasmas merkt, so braucht dieses bezüglich der El-Lehre nicht abzuschrecken. Ein Zähflüssigerwerden und Gelbildungen, die auch Küster durchaus nicht abstreitet, würden die El-Wege verlängern. Und es ist auch bedeutsam, daß solche Veränderungen vielfach als reversibel bezeichnet werden. Die von Seifritz, W. J. Schmidt u. a. betonten Faserstrukturen, auch die Schaumstrukturen, würden neben ihrer rein mechanischen auch eine andere Bedeutung erlangen. Wie im AgBr-Korn die Spur des Reifungssilbers verantwortlich ist für die Ausbildung (vgl. auch Bodenstein) und die Lage der Entwicklungskeime, so können die El in den Teilen der Lebewesen örtlich Verschiedenheiten gegenüber den Angriffskräften der Oberflächenspannung usw. veranlassen. Das Prinzip des minimalen Vorsprungs in der Entwicklungsmechanik, das sich vor drei Jahrzehnten zunächst auf Übersättigungserscheinungen beschränkte, kann bei Übernahme der El-Lehre auch für die Verdopplungen Bedeutung erlangen.

Spumoidtheorie des Protoplasmas heißt die von L. Rhumbler (1914) weiter ausgebaute Schaumtheorie von Bütschli (1878). Eine zähflüssigere Masse bildet die Kammern für eine leichtflüssigere. Rhumbler sucht an dem flüssigen Zustand möglichst festzuhalten, um der Oberflächenspannung bei der Gestaltung des Ganzen möglichst viel zuschreiben zu können. Aber er muß dem festen Aggregatzustand doch in vielen Fällen erhebliche Zugeständnisse machen. Schon die Außenschicht, das Ektoplasma, ist oft fest, kann aber durch Verlagerung wieder zum flüssigeren Endoplasma werden. Auch diese Oberflächenhäutchen müssen die Wirkungen der Oberflächenspannung erheblich beeinflussen. Deshalb wird der Vergleich mit einfachen Öltröpfchen verworfen. [Immer aber sollten doch Untersuchungen an den einfachsten Formen eine Grundlage für die an verwickelteren schaffen!] — Rhumbler hofft,

[6]) „Virulenz" ist hier wohl gleichzusetzen mit Vermehrungsfähigkeit. Das wird meist zu wenig beachtet und ist jedenfalls in der ursprünglichen Definition nicht enthalten. — Wichtig sind auch Weinecks Verzögerungen der Wirksamkeit des Hühnerpestvirus durch Farbstoffadsorption an die Erythrozyten. Der Farbstoff muß wohl erst von der Janssen'schen „Maschine" verdrängt werden. — Wiederholt ist das Virus als eine „elektrochemische Einheitlichkeit" bezeichnet worden. Auch Nagel und Brett bewegen sich im Magnetfeld als eine „Einheit", wenn das Brett nicht festgehalten wird, damit sich der Nagel abtrennen kann.

daß die Schaumtheorie der Deutung der Zytokinese und der Karyokinese viel Hilfe leisten kann. Besonders bemerkenswert ist seine Nachahmung der Spindelfigur in einem künstlichen Schaum, wenn ein zentraler Zug auf ihn ausgeübt wird. Er deutet auch auf die Doppelstrahlung hin, die bei gleichzeitiger Wirkung zweier innerer Zugzentren zustande kommen.

Rätsel der Spindelfigur. Die Anschauungen von Rhumbler wurden als Beispiel eines rein mechanischen Deutungsversuches gebracht. Man könnte sie kolloidchemisch dadurch ergänzen, daß in der Spindel, also dem Zentrum der Streichungsfigur, beim Beginn der Mitose eine Koagulation oder Entquellung eintritt, wodurch ein Zug auf die Umgebung ausgeübt wurde. Aber damit wird gar nicht das berührt, was hier die Hauptangelegenheit ist: Aus der einen Spindel werden zwei. Und die Tochterspindeln entfernen sich dann möglichst weit voneinander. Erzeugt Rhumbler durch Aufsetzen von zwei Druckpunkten ein ähnliches Bild wie das von der Doppelspindel hervorgerufene, so hat das nicht mehr Wert wie der Robertson'sche Öltropfenversuch, wenn nicht zu deuten versucht wird, wodurch in vivo die örtlichen Unterschiede entstehen.

Wenn auch bei vielen Teilungsvorgängen die Mitwirkung von Spindeln noch nicht nachgewiesen werden konnte, so stehen doch die Vorgänge bei der Spindel dem gesuchten Primäreffekt der Verdopplungen näher, weil die Spindelteilung der Chromosomenteilung vorauseilt. Die übliche Darstellung lautet: Die Tochterspindeln begeben sich zu den beiden Polen der Zelle. Damit verschiebt man das Rätsel noch weiter. Denn ohne sich zu wundern, nimmt man damit eine örtliche Sonderung der zwei Pole und einen Äquator in der Zelle an. Dabei sind es nicht Pole, die sich wegen der Verschiedenheit des spezifischen Gewichts ausbilden, sondern gleiche. Wenn aber deren Vorhandensein einmal angenommen ist, dann ist Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Spindeln nicht mehr von solcher Bedeutung. Denn das Rätsel steht an einer anderen Stelle. — Da es hier nicht gelöst werden kann, werden für die Weiterbearbeitung nur einige neuere Schrifttumsangaben gemacht, und zwar wieder wegen der Notwendigkeit, Widersprechendes nebeneinander zu stellen:

K. Fujii (1940): Nach Zentrifugierversuchen an Lilium sind die Zugfasern (Atraktoplasma) fest. Sie greifen einerseits an den Polen, anderseits an den Chromosomen an. Die Chromosomen werden passiv mitgeschleppt. — W. J. Schmidt (1936): Auf Grund von polarisationsoptischen Beobachtungen im Seeigelei: Die Strahlen enden frei im Protoplasma, so daß die Annahme von Spannungen wegfällt. Das optische Verhalten ist die Folge der Parallelordnung stäbchenförmiger Teilchen. [Bei seiner Angabe, daß Quellung die Doppelbrechung aufhebt, könnte man daran denken, daß eine Quellung der Faserenden das Nichtvorhandensein eines Kontaktes vortäuscht.] — Bělař (1927) hebt zur Stütze der Stemmkörpertheorie die Widerstandsfähigkeit gegen osmotische Beeinflussungen hervor. Koltzoff (1928) möchte wenigstens vorübergehend einen festen Zustand annehmen. — Während W. J. Schmidt einen ausgesprochen flüssigen Zustand ablehnt, setzt ihn F. Mc. Allister (1931), weil (bei Spirogyra) die Kernmembran durch die achromatische Figur nicht verletzt wird. Er rechnet mit der Wirkung von Strömungen. — Bei Bleier (1930) wird die Polarisierung von Zelle und Kern durch die Spindel bedingt. Zur Erleichterung, in Wirklichkeit zur Verschiebung des Rätsels, nimmt er eine Vorstufe der Spindel an. — Nach E. Küster (1935) steht das System der Spindelfasern (Phragmoplast) in Beziehung zur Bildung der Äquatorialebene. — P. Milovidov (1936) denkt an eine Begleiterscheinung und nicht an eine Ursache der Mitose.

Bei den oft angeführten Modellversuchen von St. Leduc mit Tusche und sich auflösenden Kristallen (eingehender untersucht von R. Beutner, 1923) ist zu bedenken, daß sie nur zweidimensional möglich sind, da es sich letzten Endes um Schwerewirkungen handelt. Im Dreidimensionalen versagen sie.

Es hat keinen Zweck, die alten Zug- und Stemmkörpertheorien vorzutragen, so lange noch so viele Widersprüche in den Anschauungen vorhanden sind.

Vermischung von Kern- und Protoplasmabestandteilen? — P. Krüger drückte wohl 1926 die landläufige Stimmung aus, als er eine Kernmembran als notwendig bezeichnete, „um den Kern für die Aufgabe bei der Zellteilung unberührt von sonstigen Vorgängen in der Zelle zu bewahren". Und damals wird man mit ihm auch ziemlich allgemein angenommen haben, daß der Austausch zwischen Protoplasma und einem Kern, der nicht gerade in Teilung begriffen ist, nur durch Diffusion, also von Gelöstem stattfinde. Die Angabe von M. v. Derschau (1915), daß der Kern auch feste Stoffe an das Protoplasma abgeben könne, wollte dazu allerdings nicht recht passen. (Es waren Anklänge an die Chromidial-Theorie von Goldschmidt, wenn er annahm, daß sich Plastiden dadurch neu bilden könnten. Es kann aber jetzt auch die Frage dadurch nahegelegt werden, ob die Verdopplung von Plastiden innerhalb des Kerns stattfinden könne.)

Die Verschiedenheit der Auffassungen geht aus dem geschichtlichen Teil der Monographie von P. Milovidov (1936) hervor. Einige leugnen die Kernmembran überhaupt. Protoplasma und Kernsubstanz werden mit zwei unmischbaren Flüssigkeiten verglichen. Eine vermittelnde Vorstellung wird dabei noch nicht erwähnt: Daß an der Grenze zwischen beiden eine Langmuir-Orientierung der Moleküle stattfinde, welche dann doch eine Membranwirkung schaffe. W. J. Schmidt hat dazu in seinem Bauplan des Protoplasmas eindrucksvolle Zeichnungen geschaffen. Andere rechnen mit einem Wechsel je nach dem Stand der Kern- oder Zellteilung. Auf Grund von chemisch-analytischen Untersuchungen kommt Milovidov dazu, die Kernmembran als verschieden von allen anderen Kernsubstanzen, auch als am widerstandsfähigsten gegen KOH zu bezeichnen. Während der Mitose verschwinde sie aber.

Es wäre zweifellos eine große Vereinfachung bei den Deutungsversuchen für die beiden Verdoppelungsarten, wenn man hierauf aufbauen könnte: Im abgeschlossenen Raum könnten die Fermente während der Prophase zur Synthese umgestellt sein. Von der Metaphase an würden „die Substanzen des Kerns und des Plasmas innig vermischt" (H. A. Stolte, 1936), die Chromosomen und Gene kämen also in eine ganz andere Umwelt, in der die Verdoppelung der Zahl einträte. Aber es ist noch Vorsicht geboten. H. Bleier (1931) wirft Gurwitsch falsche morphologische Voraussetzungen vor, z. B. „daß die Chromosomen nach Verschwinden der Kernmembran in das Zytoplasma gelangen". Andere sprachen vom Eingehülltbleiben in der Spindelfigur. Noch mehr gegen die Vermischung spricht eine Angabe von B. Wada

(1940). Er bezeichnet das Verschwinden der Kernmembran beim Übergang der Pro- zur Metaphase als einen Fixierungsartefakt. Nach Lebendbeobachtungen an Osmunda-Zellen erfolgt hier keine Vermischung von Kern- und Protoplasmabestandteilen. Die Spindelfigur bleibt von der Meta- bis zur frühen Telophase in Form und Funktion unabhängig vom Protoplasma. Allerdings heißt es dann, daß die Spindelfigur, nachdem sich die Zellplatte und die neue Zellwand gebildet hat, protoplasmatisches Aussehen annimmt und damit unsichtbar wird.

Orte der Verdopplungen sind für Viren, Phagen und Gene nur Zellen, und zwar nur solche von jeweils besonderer Art. Das kann auch mit dem dort angebotenen Baumaterial zusammenhängen, braucht also nicht unbedingt für Janssons „Maschinen" zu sprechen. Kerne können zwar zuweilen ohne „eigenes Protoplasma" sein (E. Küster, 1935). Aber nach dem Eindringen der männlichen Keimzelle in die Eizelle ist wieder Umhüllung mit Protoplasma vorhanden, und erst dann findet Halbierung des (hier auf andere Weise entstandenen) Doppelkerns statt. Bei Bastardierungen kommt es darauf an, daß das Protoplasma der Eizelle nicht gar zu fremd ist. Das Eingebettetsein in Protoplasma ist ebenso notwendig für die Mitochondrien und andere Plastiden. Und wahrscheinlich auch für Verdopplungen der arteigenen Eiweiße. Die Hinweise auf die Notwendigkeit der Erhaltung der (allerdings wohl wechselnden) Zellstrukturen und wohl auch der Zellmembran sind berechtigt. Die Umkehr gewisser Enzymwirkungen zu Synthesen hängt ebenfalls von der Erhaltung der Zellstruktur ab.

E. Abderhalten hat festgestellt, daß der Ort der Abwehrferment-Bildung im Retikuloendothel des Pankreas liegt. Es liegt nahe, daran zu denken, daß die Antigene durch Phagozytose unzerlegt in diese Zellen gelangen und dort ihre Wirksamkeit entfalten können.

Umwandlungen von Serumalbumin in Globulin sind auch ohne Zellen möglich. E. Pfankuch (1940) hat eine Dimerisation von T. M.-Virus in vitro beschrieben. Aber hier handelt es sich nur um Polymerisationen, nicht um Synthesen aus den niedersten Bausteinen, wie Aminosäuren usw.

Gestalt und Chemie. Besonders bei den Chromosomen ist während der Mitose ein auffallender Gestaltwechsel zu beobachten. Sie können geknäuelt oder gestreckt vorliegen. Auch über eine mittlere Form, die Spirale, ist viel gearbeitet worden. Die beiden Keratinformen von Astbury können damit verglichen werden. Das mehr kugelförmige Molekül des nativen Albumins streckt sich bei der Denaturierung. Nach grob mechanischen Vorstellungen sollte die Matrizenwirkung für die Synthese eines zweiten gleichen Moleküls erleichtert werden. Vielleicht wird man einmal die Streckung der ganzen Zelle während der Mitose auf eine Streckung von Molekülen zurückführen. Streckung und Knäuelung kann bei diesen Ampholyten aus elektrostatischen Gründen allein schon durch p_H-Änderungen abwechseln.

Neben der Gestalt wird durch Streckung eines Albuminmoleküls auch sein chemisches Verhalten geändert. M. L. Anson und A. E. Mirsky haben (1941) gezeigt, daß im nativen Albuminmolekül die Sulfhydrylgruppen maskiert sind. Sie kommen bei der Streckung an die Oberfläche und werden hierdurch erst reaktionsfähig. Was hier von den SH-Gruppen gesagt ist, kann auch auf andere übertragen werden.

Wenn auch bei der Mitose wirklich keine Durchmischung von Kern- und Protoplasmamaterial stattfinden sollte, so können schon die Gestaltveränderungen der Chromosomen in chemischer Hinsicht wesentliches verändern. Ihre Gene können maskiert oder demaskiert werden.

Das Schrifttum über dieses Gebiet ist schon sehr groß, aber noch sehr zerstreut. Da vielleicht eine Sonderbehandlung desselben einmal in Betracht kommen kann, mögen hier die Andeutungen genügen.

Die Vorstellungen von N. K. Koltzoff (1928) gehen wohl zum erstenmal auf Möglichkeiten des Mechanismus der Verdopplung der Masse ein. Außerdem wird hier der Sprung gemacht vom Nucleus zu „Omnis molecula e molecula". Der hätte noch an Bedeutung gewonnen durch einen Hinweis auf den Satz von R. E. Lillie (1918): „Die spezifischen Eigenschaften jedes Tieres und jeder Pflanze sind letzthin bestimmt durch die spezifischen Eigenschaften der sie aufbauenden Proteine."

Koltzoff nimmt eine Synthese des Chromosomenteils ABCD aus den in der Umgebung befindlichen Aminosäuren A, B, C und D an. Dabei lagert sich A an A, B an B usw., also Gleiches an Gleiches, wie es später von Jordan angenommen wurde. Das vergleicht er (wie später Dellinger) mit einer Kristallisation aus übersättigter Lösung. (Er geht nicht darauf ein, daß A usw. je einen positiven und einen negativen Pol haben, und daß sich die verschiedenen Pole zusammenfinden können zum Aufbau einer zweiten Kette mit innerer Spiegelbildlichkeit.) — Der Aufbau eines Antikörpers (a b c d) ist nach ihm wahrscheinlich nur wenig verschieden von dem seines Antigens (a b c d).

Chromatin ist für Koltzoff eine kolloide Lösung, wahrscheinlich aus Nukleinsäure, Aminosäuren und Polypeptiden. Während der Mitose bildet es den dauernd erhaltenbleibenden Eiweißfaden, der das achromatische Skelett darstellt.

Die Vorstellungen von T. Caspersson fußen auf einer wohlerdachten optischen Analyse. Die Nukleinsäure der Chromosomen zeigt (durch ihren Gehalt an Purin- und Pyrimidinbasen) kennzeichnende Absorption im Ultraviolett. Zu Anfang (1936) nimmt er an, daß die Nukleinsäure die in den Segmenten vorhandenen Proteine vor mechanischen und chemischen Angriffen schütze. Jedoch handle es sich nicht um eine Umhüllung. Die Gene sollten aus Proteinen bestehen. — Die in einer gemeinsamen Arbeit mit R. Signer (1938) als stäbchenförmige Teilchen von 50000 bis 1000000 Molekulargewicht erkannten Moleküle der Thymonukleinsäure erlangten dann doch höhere Bedeutung für ihn, als sie es bisher als Schutz- oder Trägerstoffe gewesen waren. Denn im gleichen Jahre schreibt er ihnen eine Mitwirkung bei der Vervielfältigung (Reproduktion) der Gene zu. Dabei handele es sich wohl um hintereinandergeschaltete Polymerisationen und Depolymerisationen. (Gleiches sei bei Viren und Phagen anzunehmen, in denen er ebenfalls jene Nukleinsäure und ihre Zerstörbarkeit durch Ultraviolett-Bestrahlung nachwies.) — Die Stoffe, welche im Kontakt mit Genen neue Gene bilden, sucht er in den genetisch inerten Teilen des Zytoplasmas.

Weitere optische Untersuchungen (1940) führen ihn zu der Annahme, daß die Chromosomen in der Metaphase etwa gleich viel Nukleinsäure und Eiweiß enthalten, hauptsächlich vom Histontyp, also

niedrigmolekular. Letztere werden während der Telophase in den heterochromatischen Anteilen synthetisiert, dagegen Eiweiße höheren Typs in den euchromatischen Teilen. Die Chromosomen schwellen dadurch an. Das Produkt des Heterochromatins sammelt sich teilweise zum Nukleolus an. Ein Teil der Nukleinsäure verschwindet gleichzeitig aus den gentragenden Anteilen. In der Prophase werden diese Eiweiße abgebaut und die Nukleinsäure reichert sich an. Das übrigbleibende eiweißarme Chromosom der Metaphase besteht hauptsächlich aus Nukleinsäure und kleinmolekularem basischem Eiweiß.

Die Vorstellungen von S. Edlbacher suchen die 1885 von A. Weismann aufgestellte Iden-Lehre zu erneuern. Die Iden seien aufzufassen als die artspezifischen hexonbasenreichen Protaminketten. Sie ließen sich auch in Beziehung bringen zu den Gedanken E. Abderhaldens von den Abwehrfermenten.

A. Kossel sah das Protamin aufgebaut aus Komplexen, in denen immer zwei Argininmoleküle (A) mit einer Monoaminosäure (M) verknüpft sind. „Da man nun im Protamin das wesentliche Substrat der Gene erblicken muß, kann man das massierte Auftreten dieser Aminosäure in der Erbmasse im gleichen Sinn interpretieren." Gelegentlich sind Prolin-Moleküle (P) in diese Kette eingelagert.

... MAAMAAMAAPAAM ...

Die Bindung des Argenins in der Peptidkette findet nur durch α-Aminogruppen und Karboxylgruppen statt. „Je nachdem ein A-Molekül in der Kette steht, wird es durch die benachbarten Bausteine in seiner Reaktionsfähigkeit beeinflußt. — Es sei daher selbstverständlich, daß bei einer gegebenen Protaminstruktur immer wieder nur ganz bestimmte Aminosäuren synthetisiert werden können. — Die chemische Konstitution des Protamins bildet die Matrize für das neu zu bildende arteigene Protein. Durch die enge Aneinanderreihung der A-Moleküle im Protamin ist zugleich die Möglichkeit gegeben, daß gleichzeitig nebeneinander neugebildete Aminosäuren sich im naszierenden Zustand zur artspezifischen Peptidkette vereinigen." — „Auch im Virus liegt ein spezifisch aufgebautes Molekül vor, das sich im geeigneten Zellmilieu autokatalytisch vermehrt."

Die Vorstellungen von U. Dehlinger (1935) und K. Sommermeyer sind von der Metallkristallographie befruchtet. Das Gen wird wie die Kristalle einen periodischen Aufbau besitzen. „Das Wachstum kann nur so vor sich gehen, daß die aufzunehmenden Stoffe sich auf der Oberfläche schichtweise anlagern, und zwar müssen, weil das Gen seinen eigenen Zuwachs katalysiert, alle Schichten, wenn auch nicht eine gleiche, so doch ähnliche Struktur erhalten. — Die Tatsache, daß durchweg zwei gleiche Teile bei der Spaltung auftreten, deutet auf das Bestehen einer Spiegelebene im Gen hin." — Ein normales und ein mutiertes Gen unterscheiden sich wie zwei allotrope Formen des Eisens usw. (Bei den Strahlenwirkungen wäre wohl das Selen ein passender Vergleich gewesen.)

Die zweite Verdopplungsart des Gens, die Spaltung, kann „dadurch zustande kommen, daß irgendwelche Einflüsse von den beiden Oberflächen her gerade in der Mitte des Gens zusammenstoßen". Zum Beispiel könnte man daran denken, daß an bestimmten Stellen im Innern eine Umgruppierung der Atome stattfindet, ähnlich wie sie von Astbury bei den Eiweißen der Haare und Muskeln beobachtet wurde. Zum Vergleich werden auch die Chromosomen herangezogen: „Der im Ruhezustand nahezu gestreckte Faden rollt sich zu einer dicht gewickelten Spirale auf. Es ist aber selbstverständlich möglich, daß auch ganz andere Reaktionen bei der Spaltung ausschlaggebend sind."

In der Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag bemerkt Dehlinger (1942), daß auch das Wachsen eines NaCl-Kristalls als eine Synthese aufgefaßt werden könne. Denn er baue sich nicht aus NaCl-Molekülen auf, sondern aus den Ionen des Na und Cl. — Dem ist entgegenzuhalten, daß auch der NaCl-Kristall aus diesen Ionen aufgebaut ist. — Wenn Dehlinger in jenem Vortrag sagte: „Wegen der Verdopplung der Gene ist es bedenklich still geworden", so ist das in Wirklichkeit dadurch bedingt, daß diese Verdoppelung (und Nurverdoppelung) ein so gesicherter Besitz der Genetiker geworden ist, daß darum nicht mehr gekämpft zu werden braucht. Dehlinger's Gedanken über die Beziehungen der Mutationen zu allotropen Umwandlungen (Kettenreaktionen) behalten dagegen ihre Bedeutung.

Die Vorstellungen von A. Frey-Wyssling, die er in der „Submikroskopischen Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate" (Berlin 1938) vorträgt, betreffen in der Hauptsache die lebenden Anteile des Protoplasmas und Kerns. Eine große Ordnung herrscht darin, weil Polypeptidketten die einzelnen Teile zusammenhalten. Diese Bänder selbst sind zusammengehalten durch „Haftpunkte", welche sich leicht örtlich ändern. Die Chromosomen bestehen aus durchlaufenden Polypeptidketten. Bei der Vorbereitung zur Mitose wird Nukleinsäure aufgebaut, welche diejenigen Stellen abdeckt, an welchen Gene vorhanden sind. So werden diese während der Zeit der Bloßlegung der Chromosomen mehr gegen chemische Angriffe geschützt. Das eigentliche Problem wird nur mit wenigen Worten gestreift: „Es ist, als wenn die vorhandenen Chromosomata gewissermaßen als Muster für die Bildung ihresgleichen dienen würden. Daß gewisse Konfigurationen wesensgleiche morphologische Gestaltungen im amikroskopischen Gebiet hervorzubringen vermögen, ist aus der asymmetrischen C-Synthese bekannt. Aber der feinere Mechanismus dieses Vorganges ist rätselhaft. Denn es handelt sich hier im Gegensatz zu der Wirkungsweise der Enzyme nicht nur darum, wie ein Schlüssel zum Schloß paßt, sondern wie aus dem Schlüssel ein gleicher Schlüssel oder aus dem Schloß ein identisches Schloß hervorgeht. Vor der Unerforschlichkeit dieses Naturgeheimnisses müssen wir uns in Ehrfurcht beugen." — [In dem vorausgegangenen „Chromosomenbau" von L. Geitler (Berlin 1938) sind nur die Spiralen und der mutmaßliche Zeitpunkt der Längsspaltung ausführlich besprochen, der Mechanismus der Verdopplung aber überhaupt nicht erwähnt.]

Die Vorstellungen von Th. Neugebauer (1939). Es sind in der Hauptsache Berechnungen über die Leistungsfähigkeit der van der Waals-Kräfte, welche die Ansicht von P. Jordan (1938) widerlegen sollen, nach dem sie unzureichend wären, um die „spezifische Anziehung zwischen zwei Genmolekülen" zu erklären. Zur Deutung der „Selbstverdopplung der Virusmoleküle" sollen sie nach Neugebauer nicht nur ausreichen, sondern sogar fast zu stark sein. Wären die Virusmoleküle vollkommen flächenhaft ausgebildet, so würden jene Kräfte wegen der allzuvielen Berührungspunkte eine derartige Verankerung

der beiden Moleküle herbeiführen, daß keine Teilung mehr erfolgen kann. Er nimmt deshalb an, daß Seitenketten und Hydroxylgruppen an vielen Stellen die Anlagerung der Teile des neu entstehenden Moleküls verhindern. — Die Chromosomen sind allerdings zu groß. Hier empfiehlt er Dehlinger's Deutung.

Die Vorstellungen von P. Jordan haben ebenfalls kaum etwas mit dem Mechanismus der zweiten, zahlenmäßigen Verdopplung zu tun. Hauptsächlich werden die Synthesen behandelt: Ein Gen baut schrittweise das neue Gen auf durch sukzessive Anlagerung kleiner Moleküle, die ja einem seiner eigenen Teilstücke gleich sind. Beim Gen ist die Auswahl des Angelagerten sehr viel schärfer als z. B. bei der Bildung der Antikörper, bei denen nur einige Bausteine mit denen der Gene übereinzustimmen brauchen. So kann ein arsenhaltiges Antigen einen arsenfreien Antikörper erzeugen. — Von den Chromosomen abgelöste und dann vagabundierende Gene sollen Virus-Eigenschaften haben.

Bei Jordan ist hauptsächlich die Anlagerung von Gleichem an Gleiches zu betonen. Die spezifische Anziehung soll zustande kommen als Resonanzeffekt zwischen zwei unharmonischen Oszillatoren. Als Oszillatoren kommen nicht die Wärmeschwingungen ausführenden Atome in Betracht, sondern wahrscheinlich ein häufiger Platzwechsel einzelner Atome oder Atomgruppen des großen Genmoleküls.

Die Vorstellungen von L. Pauling stehen wohl im stärksten Gegensatz zu denen von Jordan. Nach ihnen ist die Ungleichheit, z. B. der Gegensatz der elektrostatischen Ladung, das Wesentlichste für das Zusammenfinden. Jordan's quantenmechanische Resonanzstabilisierung zwischen identischen Molekülen würde bei konsequenter Durchführung dazu führen, daß solche Bindungskräfte auch zwischen nichtidentischen Molekülen bestehen müßten. Außerdem würde das Energiespektrum des Riesenmoleküls in wässeriger Lösung ein Kontinuum, so daß der Unterschied zwischen gleichen und ungleichen Molekülen stark verwischt wird. — Die Entscheidung über die Frage, ob van der Waals-Kräfte, elektrostatische oder andere physikochemische Kräfte an Stelle der von Jordan angenommenen zu setzen seien, wird noch nicht getroffen.

Obgleich Pauling in einer Theorie der Antikörper-Bildung wohl am ausführlichsten in den Mechanismus einer solchen Synthese einzudringen versucht, wird hier auf eine Wiedergabe verzichtet, weil sie ohne die vielen Abbildungen doch schwer verständlich bleiben würde (vgl. das Referat Kolloid-Z. 94, 366, 1941). Zum Teil kann das auch damit begründet werden, weil es sich bei Antigen und Antikörper nach der landläufigen Auffassung nicht um eine identische Verdopplung handelt. Hervorgehoben werden muß aber die starke Betonung der jeweiligen Gestalt der Moleküle, weil diese auch bei den identischen Verdopplungen von höchster Bedeutung ist. Das Schloß in einem alten Gleichnis formt hier gewissermaßen den Schlüssel. Mit einer Kautschukplatte könnte man auch ein Relief abformen. Aber beim Abheben würde die elastische Platte den Eindruck verlieren. Es müsser Fixierungen der Molekülgestalt hinzukommen Die freie Drehbarkeit muß an bestimmten Stellen aufgehoben werden. Pauling setzt hier hauptsächlich Wasserstoff-Brücken ein, die an Orten der Polypeptid-Synthese das normale Globulinmolekül umformen. Zum Teil muß da mit einer Spiegelbildlichkeit von Antikörper und Antigen gerechnet werden, wie sie auch von F. Breindl und F. Haurowitz (1930) und St. Mudd (1932) angenommen worden war.

Die Vorstellungen von H. Friedrich-Freksa bauen die von Pauling weiter aus. Zusammenlagerung des Ungleichen und Fixierung der Gestalt sind also bei der Antikörper-Synthese das Wesentlichste. — Aus der Chromosomenkonjugation, d. h. der Zusammenlegung zweier vorgebildeter Chromosomen sucht Friedrich-Freksa Aufschluß zu erhalten über die Masseverdopplung bei der Neubildung eines Chromosoms. Ein solches soll bestehen aus einem längsdurchlaufenden Eiweißstrang, der an den basischen Stellen Nukleinsäure salzartig gebunden enthält. Zwei gleichartig gebaute Chromosome ziehen sich durch Dipolkräfte gegenseitig an. Solche Konjugation erfolgt nicht, wenn die Nukleoproteid-Punkte verschiedene Abstände haben. Bei der identischen Verdopplung sollen die Dipolkräfte der quer angelagerten Nukleinsäure die gleiche Bedeutung haben. In beiden Fällen ist es notwendig, daß elektrostatische Abstoßung fehlt, daß also der isoelektrische Punkt erreicht wird. — Eine p_H-Änderung, die vom isoelektrischen Punkt ableitet, führt dann wohl zur Abstoßung der beiden Chromosomen.

Zwei Matrizentheorien sind viel stärker zu unterscheiden, als es die vorgenannten Forscher taten: Einerseits kann man ein Antigen auffassen als Matrize für die Bildung eines Antikörpers, ein Gen für ein Gen usw. Anderseits kann man an eine Matrizenbildung in einem Zellbestandteil denken, also in einer Janssen'schen „Maschine". Zu letzterer Ansicht bekannte sich R. Prigge, als er in einer Diskussionsbemerkung Friedrich-Freksa darauf hinwies: Was wir nach Gaben von Antigen annehmen können, das ist eine Veränderung von Zellen (wohl des Retikuloendothels) — wenn nicht Veränderung des Gesamtorganismus. — Die Mineralogen werden sich dabei erinnern, daß es auch Ausgußpseudomorphosen gibt. — Die Entscheidung für die eine oder andere Auffassung, wobei auch die Spiegelbildlichkeit zu behandeln wäre, muß noch fallen.

Wirkgruppe und Träger. Der chemische komplizierte Aufbau der hier behandelten Stoffe hatte schon Anlaß gegeben, von beiden zu sprechen. Der Wechsel der Einschätzung der Nukleinsäure und der Eiweiße in den Chromosomen ließ erkennen, daß die Meinungen noch durcheinander gehen. Im allgemeinen wird natürlich das Eiweiß auch in den anderen Körpern als Wirkgruppe angesprochen. R. Prigge betrachtet es im Antigen eher als Träger, da es durch Kaolin und andere adsorbierende Teilchen ersetzt werden kann. Das Trypsin, die Wirkgruppe der Abwehrfermente, ist nach E. Abderhalden (1940) nur auf einen anderen Träger übergegangen, der hier von dem parenteral eingeführten Eiweiß geliefert wird.

Die Aufnahme der Wirkgruppe auf einen Träger kann bedeuten, daß ein vorher gefaltetes oder geknäueltes Molekül dadurch gestreckt wird und daß dadurch vorher maskiert gewordene Gruppen an die Oberfläche gebracht und jetzt erst aktiv werden. Die Molekülgestalt und ihr Wechsel scheint von der höchsten Bedeutung für die hier vorgetragenen Probleme zu sein.

Modellversuche mit Harnstoff für die einfache Längsspaltung von Proteinen (also eine Ausnahme von der sonstigen Vielspaltigkeit der Pepti-

sationen) sollen nicht etwa den Glauben erwecken, daß diese zweite Verdopplungsart auch in vivo hierdurch herbeigeführt werde. Denn die notwendigen Harnstoffkonzentrationen sind dafür viel zu hoch. Diese Spaltung, ferner das Aufrollen von geknäuelten Molekülen zu langgestreckten und die damit verbundene Bloßlegung von vorher im Innern maskiert gewesenen (z. B. SH-)Gruppen ist aber im Reagensglasversuch so auffallend, daß die Annahme gestützt wird, hierfür sei die Mitwirkung der Zelle unnötig. Jene Wirkungen sind so oft unabhängig von verschiedenen Forschern gefunden worden, daß endlich einmal eine Zusammenfassung angebracht ist.

Auf die Angabe, daß eine Gelatinelösung ähnlich wie durch thermische Molekülzerkleinerung auch durch Harnstoff ihr Erstarrungvermögen verliert (R. E. Liesegang, 1909), folgte die Feststellung von N. F. Burk (1932), daß Serumalbumin und Hämoglobin dadurch in zwei Stücke von halber Molekülgröße zerfallen. Der Spaltung des Moleküls geht eine Streckung desselben voraus, die Wo. Pauli (1934) in Beziehung zu der Entknäuelungsvorstellung von K. H. Meyer (1930) brachte. Bestätigungen desselben für Serumalbumin (H. Neurath, 1939) und das Kasein der Magermilch (A. Küntzel, 1940). Den wesentlichen Unterschied dieser Desaggregation gegenüber dem durch Fermente hat K. Felix (1940) hervorgehoben. Der Unterschied zeigt sich auch darin, daß nach J. W. Williams (1937) beim Eialbumin das Molekulargewicht durch Entfernung des Harnstoffs wieder auf die ursprüngliche doppelte Höhe steigt. — Durch diese Harnstoff-Wirkung steigt die Anzahl der titrierbaren SH-Gruppen beim Myosin (J. T. Edsall, 1939), beim Globin, Edestin und Exelsin (J. P. Greenstein, 1939).

Der Befund von A. M. Saum (1939), daß das Molekulargewicht des T. M.-Virus von 20 Millionen durch Harnstoff auf etwa 100000 gebracht werden kann, hat W. M. Stanley (1939) bestätigt, nicht aber die von Saum behauptete Erhaltung der Aktivität. Diese Inaktivierung war übrigens schon von E. M. Mackey (1937) gefunden worden, der dabei betonte, daß es sich nicht um einen osmotischen Effekt handeln könne.

Wenn Stanley meint, wegen des Aktivwerdens von SH-Gruppen dürfe man nicht von einfacher Dispergierung sprechen, so könnte dem entgegengehalten werden, daß die Streckung des Moleküls allein schon genügen würde. — W. C. M. Gardner (1938) stellt eine starke Steigerung der Zellteilungsgeschwindigkeit durch Harnstoff fest. Andere berichten von einer gleichen Wirkung von SH-Gruppen. Nach dem vorgenannten kann beides leicht in Beziehung gebracht werden.

Schrifttum.

M. L. Anson, J. gen. Physiol. **24**, 679 (1941). — O. Bank, Protoplasma **27**, 367; **29**, 113 (1937). — J. D. Barnal und I. Fankuchen, J. gen. Physiol. **25**, 111 und 147 (1941). — R. Beutner, Z. ges. exp. Med. **32**, 98 (1923). — H. Bleier, „Kausalanalyse der Kernteilung" (den Haag 1931). — N. F. Burk, J. biol. Chemistry **98**, 353 (1932). — T. Casparsson, Skand. Arch. Physiol. **73**, 1 (1936); Nature [London] **142**, 294 (1938); Chromosoma **1**, 562 (1940). — R. Chambers, J. gen. Physiol. **11**, 49 (1919). — A. Conard, „Sur le mechanisme de la division cellulaire" (Bruxelles 1939). — U. Dehlinger, Naturwiss. **23**, 558 (1935); **25**, 138 (1937). — v. Derschau, Arch. Zellforschg **14**, 250 (1915). — C. Dittmar, Z. Krebsforschg **52**, 46 (1941). — S. Edlbacher, Schweiz. med. Wschr. **68**, 959 (1938). — K. Felix, in „Methoden der Fermentforschung" **1940**, 485. — V. L. Framton und A. M. Saum, Science [New York] **89**, 84 (1939). — H. Friedrich-Freksa, Naturwiss. **28**, 376 (1940). — K. Fujii, Cytologia **11**, 186 (1940). — J. Gray, Quart. J. micr. Sci. **66**, II, 235 (1922). — J. P. Greenstein, J. biol. Chemistry **128**, 233 (1939). — W. Gretsch, „Tierkonstruktionen" (München 1923). — L. V. Heilbrunn, J. exp. Zool. **34**, 417 (1921); Arch. Entw. Mech. **104**, 313 (1925). — S. R. Hoover, J. biol. Chemistry **137**, 325 (1941). — L. W. Janssen, Chem. Weekbl. **36**, 684 (1939); Protoplasma **33**, 410 (1940). — P. Jordan, Naturwiss. **26**, 693 (1938); Physik. Z. **39**, 345 und 711 (1938); Proc. Indian Acad. Sci. A. **8**, 281 (1938); Z. Physik **113**, 431 (1939); Biol. Zbl. **59**, 1 (1939); Fundam. Radiol. **5**, 43 (1939). — K. Kato, Mem. Kyoto Imp. Univ. B. **8**, 201 (1933). — N. K. Koltzoff, Biol. Zbl. **48**, 345 (1928). — D. Kostoff, Protoplasma **11**, 177 (1930). — P. Krüger, Naturwiss. **14**, 1021 (1926). — A. Küntzel und K. Doehner, Kolloid-Z. **91**, 277 (1940). — E. Küster, „Die Pflanzenzelle" (Jena 1935). — Y. Kuwada, Cystologia, Fujii Jub. Vol. **1937**, 289. — W. Leczyski, Z. wiss. Photogr. **24**, 261 (1926). — R. E. Liesegang, „Beiträge zur Kolloidchemie des Lebens" (Dresden 1909), 17. — R. E. Lillie, Biol. Bull. **34**, 65 (1918). — E. U. Mackay, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **35**, 74 (1936). — F. Mc. Alister, Amer. J. Bot. **18**, 838 (1931). — P. Milovidov, „La constitution chimique et physico-chimique du noyeau cellulaire" (Prag 1936). — A. E. Mirsky, J. gen. Physiol. **24**, 709 und 725 (1941). — F. Möglich, Naturwiss. **26**, 199 (1938). — Th. Neugebauer, Z. Physik **114**, 667 (1939); Physik. Z. **40**, 406 (1939); J. biol. Chemistry **128**, 347 (1939). — H. T. Northen, Cytologia **10**, 105 (1939). — Wo. Ostwald, „Welt der vernachlässigten Dimensionen". — Wo. Pauli und P. Fent, Kolloid-Z. **67**, 301 (1934). — L. Pauling, Science [New York] **92**, 77 (1940); J. Amer. chem. Soc. **62**, 2643 (1940). — E. Pfankuch und G. A. Kausche, Biochem. Z. **306**, 68 (1940). — H. Pfeiffer, Protoplasma **22**, 22 (1934). — L. Rhumbler, Erg. Physiol. **14**, 474 (1914); Zool. Jb. **45**, 717 (1928). — G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, 631 (1939). — W. C. Schmidt, Ber. Oberhess. Ges. Gießen **17**, 140 (1936); Nova Acta Leopold. N. F. **7**, Nr. 45 (1939). — R. Sigmer, T. Caspersson und E. Hammersten, Nature [London] **141**, 122 (1938). — R. Simha, J. physic. Chem. **44**, 25 (1940). — K. Sommermeyer und U. Dehlinger, Physik. Z. **40**, 67 (1939). — J. Spek, Arch. Entw. Mech. **108**, 525 (1926). — W. M. Stanley und M. A. Lauffer, Science [New York] **89**, 345 (1939); Kolloid-Z. **91**, 64 (1940). — H. A. Stolte, „Werden der Tierformen" (Stuttgart 1936). — Timoféeff-Ressovsky, „Mutationsforschung in der Vererbungslehre" (Dresden 1937). — E. Törö, Arch. exp. Zellforschg **23**, 277 (1939). — C. Voegtlin, Pol. Health Rep. **45**, 3041 (1930). — B. Wada, Cytologia **7**, 198 (1936); **10**, 158 (1939); Bot. Mag. Tokyo **54**, 89 (1940). — J. W. Williams und C. C. Watson, Nature [London] **140**, 506 (1937).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Ardenne, M. v.-Berlin, **Über Versuche zur Sichtbarmachung molekularer Rauhigkeiten an gegen die Gitterebene geneigt verlaufenden Kristallkanten im Universal-Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. **29**, 780, 1941.)

An Zinkoxydlamellen wird ein etwa 4 mμ dicker Mantel aus basischem Zinkkarbonat um den Kristallkern gezeigt, wobei molekulare Rauhigkeiten an der Oberfläche des niedermolekularen anorganischen Stoffes und die Abrundung aller scharfen Kristallkanten (wohl durch Oberflächenspannung) sichtbar werden. —r.

Rigterink, M. D., und W. G. France, **Adsorption auf Grenzflächen zwischen Kristall und Lösung. X.** (J. physic. Chem. **42**, 1079, 1938.)

Buckley (1934) hatte nicht die Möglichkeit eines Einflusses von polaren Gruppen in Fremdmolekülen beachtet. Ihr Einfluß auf die Adsorption wird hier an einigen isomeren Monoazofarbstoffen auf die Adsorption an wachsende Kristalle von Kaliumsulfat festgestellt. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Heine, H.-G., und P. Scherrer-Zürich, **Untersuchungen der Oberflächenschicht von Siliziumkarbid und Umwandlung von SiC in Cristobalit.** (Helvet. Physica Acta **8**, 489, 1940.)

Die auf Karborundkristallen bei gewöhnlicher Temperatur vorhandene Sperrschicht, welche Gleichrichterwirkung, Photomotorische Kraft usw. bedingt, ist so dünn, daß sie mit 30 KV-Elektronen nicht mehr nachgewiesen werden kann. Bei höheren Temperaturen verdickt sie sich und kann dann als Cristobalit bestimmt werden. Mit HF läßt sie sich entfernen, während dadurch SiC nicht angegriffen wird. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Schwarz, R.-Königsberg, **Die Chemie des Germaniums mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zu seinen Nachbarelementen.** (Chemie **55**, 43, 1942.)

Bei der Hydrolyse des Tetrachlorids entsteht als wasserhaltiges, aber wenig geliges Pulver das Germaniumdioxyd. Bei der isothermischen Entwässerung wird das Wasser ohne Stufen abgegeben, so daß die Nichtexistenz von Hydraten bewiesen ist. Nach drei Tagen ist das Gitter des quarzähnlichen Germaniumdioxyds vorhanden. — Das Glas des GeO_2 entglast etwas leichter als das des SiO_2.

Im Gegensatz zu SiO_2 ist GeO_2 etwas wasserlöslich. Diese Löslichkeit ist abhängig von der Vorbehandlung, obgleich die Röntgenanalyse nur eine einzige Modifikation des GeO_2 anzeigt. Das erklärt die Verschiedenheit der früheren Angaben. Die Bodenkörperregel im Sinne von Wo. Ostwald gilt beim GeO_2.

Während bei SiO_2 die molekulardisperse Lösung höchst unbeständig, die kolloiddisperse dagegen ziemlich beständig ist, ist es beim GeO_2 gerade umgekehrt.

Polymorphe Formen des GeO_2 lassen sich weder auf dilatometrischem noch thermoanalytischem Wege nachweisen. Auch das Röntgenogramm gibt keine Hinweise. Läßt man die Lösung langsam eindampfen und erhitzt die Schuppen dann auf 380° C, so werden sie vollkommen unlöslich in Wasser.

Alkaligermanit bildet mit Al-Ionen in wässeriger Lösung ein $Al_2O_3 \cdot 2\,GeO_2 \cdot n\,H_2O$, das dem Präkaolin entspricht. Durch Behandlung mit Lauge entsteht das permutitähnliche $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot GeO_2$, in dem das Na gegen Ag ausgetauscht werden kann. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Regener, E.-Friedrichshafen, **Versuche über die Kondensation und Sublimation des Wasserdampfes bei tiefen Temperaturen.** (Schr. dtsch. Akad. Luftfahrtforsch. **37**, 17, 1941.)

Wasserdampfübersättigungen wurden in Wilson-Kammern hergestellt. Die Luft war durch Filtration durch Schott'sche Glasfritter frei von Keimen gemacht oder solche waren beigemengt. Bis zu Expansionen 1,3 und Temperaturen bis —50° C bilden sich nur Wassertröpfchen an den stets vorhandenen Luftionen. Erst bei Expansionsgraden 1,5 treten einzelne gröbere Eiskriställchen auf. Bei Expansionsgraden von 1,6 bis 1,8 treten keine Tröpfchen mehr auf, sondern ein feiner, bald dichter werdender Eisnebel. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Fonyó, J.-Szeged, **Über die biochemischen Eigenschaften der aus Rohmilch gezüchteten hämolytischen Streptokokken.** (Biochem. Z. **308**, 78, 1941.)

Hämolytische Streptokokken der Gruppen A und C (Lancefield, J. exper. Med. **57**, 571, 1933; **61**, 356, 1935) aus Rohmilch unterscheiden sich gemeinsam von denen der Gruppe B dadurch, daß sie Na-Hippurat nicht hydrolisieren und auf Gallen-Blutagar nicht wachsen. Gewisse Überschneidungen im biochemischen Verhalten kommen jedoch vor, indem einzelne Stämme von A und C auch auf Gallen-Blutagar wachsen und außer dem üblichen Spaltungsvermögen der Streptokokken gegenüber Trehalose und Laktose auch ein solches von Sorbit und Mannit aufweisen. Die serologische Typendifferenzierung kann daher durch eine biochemische Untersuchungstechnik nur ergänzt, nicht ersetzt werden. Sch.

Langendorff H., und K. Sommermeyer-Freiburg i. Br., **Strahlenwirkung auf Drosophilaeier. I.** (Radiologica **4**, 196, 1939.) **II. und III.** (Strahlentherapie **67**, 110 u. 119, 1940.)

Das Alter der Eier hat für die Wirkung der Röntgenstrahlen eine ganz andere Bedeutung als für die

des UV. Beide Wirkungen müssen deshalb verschieden sein. Die Gene finden sich (auch nach Caspersson) an Orten selektiver UV.-Absorption. Deshalb überwiegen bei UV. die Mutation, während durch Röntgenstrahlen mehr gröbere Chromosomenschäden auftreten.

Bei den ersten Versuchen hatte ein Zeitfaktor mit in Rechnung gesetzt werden müssen, weil die Eier während der Bestrahlung weiter gealtert waren. Bei Verwendung einer Kondensatorapparatur mit großer Strahlenausbeute fiel dieser Zeitfaktor weg.
R. E. Lg.

Szent-Györgyi, A.-Szeged, **Protoplasmastruktur und -funktion.** (Enzymologia [Den Haag] **9**, 98, 1940.)

Bei einer Muskelkontraktion wird K frei, und das kann einen andern Muskel zur Kontraktion bringen. Die Muskelkontraktion wird zu deuten versucht durch einen Eintritt von Wasser zwischen die parallel gelagerten Myosinfasern, wodurch Verkürzung des Muskels in der Längsrichtung erfolgen soll.
R. E. Lg.

Ruska, H.-Berlin, und C. Wolpers, **Zur Struktur des Liquorfibrins.** (Klin. Wschr. **19**, 695, 1940.)

Die bei tuberkulöser Meningitis aus dem Liquorfibrin entstehenden „Spinngewebegerinnsel" lassen zum Unterschied von Blutfibringerinnsel übermikroskopisch eine regelmäßige Querstreifung erkennen, woraus auf eine Orientierung der Molekeln auch in der Querrichtung der Fäden (Schichtengitter mit fester Beziehung von Streifenbreite und Molekellänge) geschlossen wird. —r.

Plötner, K.-Leipzig, **Über die klinische Bedeutung der beim Verdünnen von Serum ausfallenden Eiweißkörper.** (Klin. Wschr. **20**, 766, 1941.)

Gewisse pathologische Seren, in denen der Euglobulingehalt vermehrt ist, geben bekanntlich die Takata-Reaktion. Dieses Hg-Verfahren kann ersetzt werden durch einfaches Verdünnen des Serums mit der 100fachen Menge Wasser. Bei Anwesenheit jener gröberdispersen Eiweiße tritt dann eine Trübung auf.
R. E. Lg.

Lasnitzki, A., und A. K. Brever-Birmingham, **Zunahme von schwerem Kalium im Plasma.** (Nature [London] **146**, 806, 1940.)

Bei der Speicherung im Rückenmarksgewebe der Ratte wird das K-Isotop 41 um 1,7 Proz., im Blutplasma um 2,5 Proz. angereichert. R. E. Lg.

Hallervorden, J.-Berlin-Buch, **Hirnerschütterung und Thixotropie.** (Zbl. Neurochirurgie **1941**, 37.)

Bisher hatte man hauptsächlich den Verlauf der Druck- und Stoßwellen zu verfolgen versucht. Dazu gehören z. B. die Beobachtungen von Schwarzacker (1924) an einem mit Gelatinegallerte gefüllten Schädel. Zwei an den Schläfen angebrachte Fenster lassen im polarisierten Licht den zeitlichen Übergang der Gallerte in den anisotropen Zustand bei einem Stoß auf den Schädel erkennen.

Hallervorden rechnet mit dem, was W. Pfeffer beim Protoplasma als Kohäsionswechsel bezeichnet hatte: Bei der Hirnerschütterung bewirkt eine thixotrope Veränderung die Bewußtlosigkeit. „Es ist dabei weniger an einzelne Zellgruppen zu denken als vielmehr an den ganzen kompakten Block der Zellen, also die Hirnmasse." (Er weist dabei auf Diffusionsversuche von Spatz hin, bei denen sich auch das Hirn wie eine einheitliche Gallertmasse verhielt.) Ist der Vorgang bald reversibel, so kann Gesundung eintreten. Eine zu lange Verzögerung der Wiederverfestigung bringt den Tod. R. E. Lg.

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Mikrurgisch-polarisationsoptische Beiträge zur submikroskopischen Morphologie larvaler Speicheldrüsenchromosomen von Chironomus.** (Chromosoma **2**, 77, 1941.)

Aus dem Vorkommen negativer Doppelbrechung in den Chromomeren muß entgegen Caspersson (ebendort **1**, 562, 1940) mindestens partiell auf Parallelisierung der Nukleinsäurefadenmolekeln geschlossen werden. Die quantitativen polarisationsoptischen Befunde an mikrurgisch gedehnten und thermisch kontrahierten Chromosomenabschnitten werden damit erklärt, daß sich die Eiweißgrundlage in und zwischen den Chromomeren durch positive Doppelbrechung äußern kann, die der negativen der Nukleinsäurekomponente entgegenwirkt (Bestätigung des leptonischen Bauplans nach W. J. Schmidt; siehe Pfeiffer, ebendort **1**, 526, 1940.)
—r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Einiges über optische Anisotropie und Feinbau von Chromatin und Chromosomen.** (Chromosoma **2**, 86, 1941.)

T. Caspersson (ebenda **1**, 562 und 605, 1940) folgert aus Messungen des Dichroismus thymonukleinsäurehaltiger Zellbestandteile das Fehlen einer nennenswerten Orientierung der Thymonukleinsäuremolekeln in Drosophila-Chromosomen. Hier wird nun gezeigt, wie die negative Doppelbrechung bei Drosophila- und Chironomus-Chromosomen (siehe Pfeiffer, ebendort **1**, 526 und **2**, 77) dennoch nur durch Orientierung der leptonischen Elemente erklärt werden kann. Ferner werden die hohe Empfindlichkeit der polarisationsoptischen Methode und ihre große Leistungsfähigkeit, die dem Verfahren Caspersson's mindestens nahekommt, abgeleitet und durch prächtig gelungene Photos belegt. —r.

Firsowa, K. F.-Leningrad, **Zur Frage der bakteriziden Wirkung ultrakurzer Wellen auf Mikroben.** (Arb. milit.-med. Akad. **14**, 63, 1940.)

Die Ultrakurzwellen wirken erst nach nachweisbarer Temperaturerhöhung bakterizid auf die Staphylokokkenkultur in Bouillon, und zwar um so stärker, je mehr die Temperatur ansteigt (Thermoselektion). —r.

Dikussar, M. M.-Moskau, **Die Adsorption der Bakterien und ihr Einfluß auf mikrobiologische Prozesse.** (Mikrobiol. Moskau **9**, 895, 1940.)

Es handelt sich weniger um echte Adsorption der Mikroben an der Oberfläche einer festen Phase, als um die Folge von Oberflächenspannungs- oder Druckkräften auf die Organismen seitens größerer fester Teilchen von oben nach unten, teilweise auch um elektrische Kräfte, Klebewirkungen usw.
—r.

Strugger, S.-Hannover, **Die Vitalfärbung der Chromosomen.** (Dtsch. Tierärztl. Wschr. **48**, 645, 1940.)

Mit Akridinorange $^1/_{10000}$ bei p_H 7 bis 8 vital gefärbte Kerne der Staubfadenhaarzellen von Tradescantia können, wenn sie nicht zu lange dem UV-Licht des Fluoreszenzmikroskops ausgesetzt werden (wobei die negative Ladung der Chromosomen durch gelblich-grüne Fluoreszenz kenntlich wird), die Teilung fortsetzen und alle weiteren Teilungsschritte durchlaufen (relative Unschädlichkeit des Farbstoffes.)
—r.

Sinotô, Y., und A. Yuasa-Tokyo, **Die zellmorphologischen Wirkungen von Halogenen und Halogensalzen auf Pflanzenzellen.** (Bot. Magaz. Tokyo **54**, 205, 1940.)

Die an Wurzelspitzen- und Pollenmutterzellen (Vicia bzw. Chrysanthemum) gefundenen Anomalien nach Behandlung beispielsweise mit Salzen des Na, K, Ca und NH_4 ergeben für deren Wirksamkeit die Reihe: $F > Cl > Br > J$. —r.

Kinoshita, S.-Tokyo, **Über den Einfluß der Verwundung auf die Potentialverteilung beim Hypokotyl von Helianthus annuus.** (Bot. Magaz. Tokyo **54**, 231, 1940.)

Verwunden der Oberhaut durch Glasnadelstiche führt zu negativen Potentialschwankungen, besonders bei Schädigung der Spitzengegend oder dieser und zugleich des Hypokotylgrundes (Erholung nach ~30 Minuten). —r.

Whitaker, D. M.-La Jolla/Calif., **Die Wirkung einseitigen ultravioletten Lichtes auf die Entwicklung des Fucus-Eies.** (J. gen. Physiol. **24**, 263, 1941.)

Abgesehen von dem Einfluß eines gewissen Entwicklungszustandes der Eier ist die Auslösung der Rhizoidbildung von der Strahlungsdosis abhängig, nämlich weitgehend proportional ihrem Logarithmus (Optimum: 10000 Erg/mm² Oberfläche). Außerdem kommt es sehr auf die Wellenlänge an; besonders wirksam sind 2804 Å und kürzere Wellenlängen, während bei längeren höhere Intensitäten angewandt werden müssen. — Zur umfassenden Erklärung fehlt uns die Kenntnis der chemischen Veränderungen im bestrahlten Eiplasma. Verf. nimmt lokalisierte p_H-Änderung und -gradienten in der Zelle an, die die Achse der Entwicklung bestimmen. Andererseits kann aber auch eine teilweise Zerstörung der Wuchsstoffe im Ei eintreten. —r.

Lehotzky, P. v.-Csikvánd, **Über die Verschiebung der Kardinal- oder Grenzpunkte der äußeren Lebensbedingungen.** (Arch. exper. Zellforschg **24**, 359, 1942.)

An Infusorienkulturen wird untersucht der Einfluß verschiedener Temperaturen auf die ertragbare Alkoholkonzentration, die Verschiebung der maximal und minimal ertragenen C_H durch die Temperatur, die Beeinflussung der ertragbaren Alkoholmengen durch die C_H, teilweise auch, wie eine gewisse Alkoholkonzentration und eine bestimmte C_H das Temperaturmaximum beeinflussen, sowie schließlich die Wirkung verschiedener NaCl-Konzentrationen auf die Temperaturmaxima. Aus den sehr reichhaltigen Ergebnissen wird auf die Vorgänge im menschlichen Körper bei Infektionskrankheiten und auf jene bei Einführung denaturierend auf Eiweiße der Krankheitserreger wirkender Mittel geschlossen. —r.

Monné, L.-Stockholm, **Über die elektive Vitalfärbung des Vakuoms und der Mitochondrien sowie über die diffuse Vitalfärbung des gesamten Zytoplasmas.** (Arch. exper. Zellforschg **24**, 373, 1942.)

An Spermatozyten und Spermatiden einiger Gastropoden färben die bei p_H 7 vorzugsweise in Wasser gelösten und — dissoziierten basischen Farbstoffe (Dahlia, Gentianaviolett, Methylviolett, Janusgrün, Pyronin G, Fuchsin bas., Anilinfuchsin, Phenosafranin, Kristallviolett, Äthylviolett, Jodgrün, Malachitgrün, Echtneublau) elektiv die Mitochondrien, die dabei wenig dissoziierten und in Toluol löslichen (Brillantkresylblau, Kresylechtviolett, Nilblausulfat, Neutralrot, Acridinorange, Xanthopyronin) elektiv das Vakuom und die dabei völlig undissoziierten, Toluol zur Lösung stark bevorzugenden (Rhodamin B, Prune pure, Chrysoidin, Bismarckbraun, Viktoriablau und Rhodamin 6 G) diffus das Cytoplasma und besonders stark dessen lipoidreiche Komponente (Externum des Golgi-Apparates, Mitochondrien, eine Phase des Grundplasmas). Wahrscheinlich speichern die Mitochondrien organische Kationen durch Elektroadsorption. Extrem wasser- und extrem lipoidlösliche Stoffe werden von der Zelle nicht aufgenommen und verteilen sich bei gewaltsamer Einführung diffus in ihr oder treten in neugebildete wässerige Vakuolen des Grundplasmas. Kolloidal werden verschiedene Stoffe im Vakuom gespeichert. —r.

Osogoe, B.-Kyoto, **Eine experimentell erzeugte reversible Teilungsumkehr bei Actinosphaerius Eichhorni.** (Protoplasma **36**, 1, 1942.)

Durch KCl, teilweise auch durch NaCl oder mechanische Eingriffe (Anstechen mit Mikronadel), lassen sich die Teilungsvorgänge in jedem Stadium leicht rückgängig machen; der Einfluß von Äther und Chloralhydrat ist meist irreversibel, und $MgCl_2$ und $CaCl_2$ sind in geringen Konzentrationen wirkungslos, in höheren wegen ihres koagulierenden Einflusses ungeeignet. Gedeutet werden die Befunde mit verflüssigender oder quellender Wirkung der K- und Na-Salze und des Anstechens. —r.

Houska, Helene-Wien, **Zur Ätiologie und protoplasmatischen Anatomie der Kappenplasmolyse bei Allium Cepa.** (Protoplasma **36**, 11, 1942.)

Bei Ermittlung der Bedingungen für die durch (0,60 mol.) KCl-Quellung bedingte Kappenplasmolyse wird eine solche erleichtert gefunden durch Vermeiden des Wässerns der Schnitte, durch niedere Temperatur (6—10°), scheinbar auch durch alle das Haften der Plasmagrenzschichten steigernden und die Intrabilität erhöhenden, also zur Salzaufquellung führenden Faktoren; besonders geeignet sind die Zellen der Zwiebelschuppenbasis und der inneren (jüngeren) Speicherblätter. Die durch das K hervorgerufene Plasmaquellung darf nicht zu lange einwirken, wenn sie durch Ca-Salze rückgängig gemacht werden soll; die Reversibilität ist ferner von der Geschwindigkeit des Aufquellens und vom erlangten Kappenvolumen abhängig. Entquellung ist außer durch $CaCl_2$ auch durch Mischung desselben mit KCl, sowie durch $SrCl_2$ möglich, während $BaCl_2$ wohl in derselben Richtung, aber zu schnell schädigend wirkt. Durch NaCl ist gleichfalls Aufquellung möglich; gelegentlich ist dabei Rosettensystrophe gefunden worden. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Ultrarote Strahlen im Dienste der Erfoschung des molekularen Baus des Protoplasmas, IV. Molekulargewicht der Vitaide.** (Protoplasma **36**, 52, 1942.)

Der frühere Schluß (siehe Kolloid-Z. **94**, 367), daß die longitudinale Streuung (Plotnikow-Effekt) ultraroter Strahlen in den Lösungen hochmolekularer Substanzen nahezu der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht derselben proportional ist, wird zuerst an verdünnten Lösungen von Albumin und Hämoglobin bei vierfacher Beleuchtungsverstärkung be-

stätigt; dieselbe Beziehung wird am Virus des Tabakmosaiks mit seinen stäbchenförmigen Molekeln gefunden, während Polystyrol in Benzol aus noch unbekannten Gründen eine zu kleine Streuung gibt. In nicht zu hohen Konzentrationen ist die Streuung diesen proportional. Aus dieser und den zuvor erwähnten Feststellungen wird eine angenäherte Bestimmung des Molekulargewichts der Vitaide in Hefezellen ($107 \cdot 10^6$, nach Aufbewahrung und Bildung von mehr sekundäten Vitaiden: $8{,}7 \cdot 10^6$) und Erythrozyten abgeleitet; für letztere werden noch zwei weitere Methoden entwickelt und erprobt (Ergebnis: Mann $43{,}5 \cdot 10^6$, Frau etwa dreimal so hoch; Katze $12 \cdot 10^6$, Rind $6 \cdot 10^6$, Frosch $0{,}6 \cdot 10^6$). Da die Vitaide polymerisieren können, werden auch die Bedingungen maximaler Molekulargewichte festgestellt: bei Hefe im neutralen Gebiet, bei Erythrozyten im alkalischen nahe dem Neutralpunkt; p_H-bedingte Änderungen sind reversibel. Bei Einwirken von Sublimat oder hohen Temperaturen zerfallen primäre Vitaide in sekundäre geringeren Molekulargewichts oder gar in Hämoglobin und andere Substanzen, wodurch dann Hämolyse eintritt. —r.

Brandt, Kn.M.-Stockholm, **Physiologische Chemie und Cytologie der Preßhefe.** (Protoplasma **36**, 77, 1942.)

Aus dieser zugleich einen umfassenden Literaturbericht gebenden Bearbeitung hauptsächlich physiologisch-chemischer Daten sei erwähnt, daß die beispielsweise für Methylenblau sehr hohe Permeabilität der Membran getrockneter Zellen durch Schütteln in Wasser bei 25° teilweise zu früheren Werten herabgesetzt wird. Die Beurteilung der Viskosität nach der Brown'schen Bewegung sollte auf v. Möllendorff's paraplastische Räume beschränkt bleiben. Die Vakuolenwand wird als Dispersitätsabstufung zwischen strukturiertem Eiweiß des Hyaloplasmas und gelöstem der Vakuole aufgefaßt. Bei langsamer Temperatursteigerung auf 60° kann die Koagulation ausbleiben, die sonst schon bei 55° beobachtet wird. —r.

Küster, E.-Gießen, **Über Plasmolyse- und Deplasmolyseformen pflanzlicher Protoplasten.** (Protoplasma **36**, 134, 1942.)

Die Form des plasmolytisch kontrahierten Protoplasten wird bestimmt von der Zuflußrichtung des Plasmolytikums, der Form der Zelle, deren Lage zum Geweberande, ja vielleicht sogar der Jahreszeit des Versuches, usw. Ebenso werden für die Deplasmolyse zahlreiche unterschiedliche Bilder aufgezeigt und wird auch die Festigkeit des Anhaftens des Plasmas an den Wänden bei verschiedenen Präparaten eines Objekts ungleich gefunden. Die Ablösung und Rundung des Protoplasten wird durch Unterstützung durch Schwellen mittels Wasserzusatz beschleunigt (vgl. Kappenplasmolyse). An geschädigten Zellteilen ist bei langsamer Wasserzuführung eine Kappenplasmolyse gefunden worden. Manche Erscheinungen bei spontaner Abrundung werden mit der Annahme der Wirkung der Oberflächenspannung, solche bei deplasmolytischer Abrundung mit einer Zugspannung in der Richtung der Protoplasmaoberfläche zu erklären gesucht. Schließlich werden verschieden zu deutende Zuckungsbewegungen, teilweise in Verbindung mit Sprengungen und Heilungen der Oberfläche, behandelt. —r.

Pietsch, A., **Notiz über eine Modifikation der Weber'schen Tüpfelreaktionsmethode zum Nachweis von Vitamin C in der Pflanze.** (Protoplasma **36**, 149, 1942.)

Im Anschluß an die Technik Weber's (siehe Kolloid-Z. **94**, 234) wird die Entfärbung von Dichlorphenol-Indophenol-Gelatinefolie (Gebr. Klotz, Göttingen) untersucht (Farbstoff aus Tabletten von Hoffmann-La Roche, Charlottenburg). —r.

Brooks, S. C.-Washington, **Ioneneintritt in die lebende Zelle.** (Biol. Bull. **79**, 341, 1940.)

Bei Eintauchen der Zellen in Salzlösungen, in denen ein Element zu 10^{-12} durch sein radioaktives Isotop ersetzt wird, ergeben sich aus den Radioaktivitätsmessungen ungewöhnlich hohe Permeabilitätswerte der Salzionen. Eine Gleichgewichtsverteilung der radioaktiven Ionen zwischen Medium und Zellinnern erfolgt sehr schnell (Nitella 1 Minute, Spirogyra 15 Sekunden, Amoeba <7 Minuten, Arbacia-Eier 3—10 Minuten usw.), woraus Permeabilitäten von 10^{-7} bis 10^{-4} (statt bisher 10^{-9} bis 10^{-8} GM $\cdot$ cm^2/sec^{-1}) ermittelt werden. Aus Versuchen mit verschiedenen Salzkonzentrationen im Medium wird auf ein Gleichgewicht zwischen freiem Salz und den ans Protoplasma gebundenen Ionen und auf die Proportionalität des Austausches eintretender Ionen zu ihrer Konzentration in Medium und Zelle geschlossen. Weitere Versuche mit Nitella zeigen die voneinander unabhängige Permeation der Ionen, wobei die Kationen in Verbindung mit sauren, die Anionen mit basischen Gruppen des Protoplasmas wandern sollen (protoplasmatische Grenzschicht als Mosaik kationen- und anionenpermeabler Teile). Weiter wird angenommen, daß im Stoffwechsel gebildete Ionen gegen aufgenommene anorganische ausgetauscht werden können. —r.

Mullius, L. J., **Radioaktive Ionenverteilung in Protoplasmagranula.** (Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **45**, 856, 1940.)

Internodialzellen von Nitella werden in Lösungen radioaktiver Salze gehängt, zentrifugiert, halbiert und die Radioaktivität beider Hälften gemessen. Nach den Versuchen mit den bei verschiedenen Geschwindigkeiten geschleuderten Zellen scheinen die Plastiden für die Ionenanhäufung der radioaktiven Stoffe ohne Bedeutung zu sein, sehr zum Unterschied von den sonstigen Granula der Zelle. —r.

Martens, P.-Löwen, **Die Bewegung von Diatomeen.** (Cellula **48**, 279, 1940.)

Nach O. Müller sollen durch mittransportierte Fremdkörper nachgewiesene, extramembranöse Protoplasmaströme die Bewegung hervorrufen. Aber fast $^2/_3$ der Fremdkörper haben sich bei eingehender Prüfung nach vorn statt nach hinten, alle außerdem so schnell wie die Diatomeen bewegt, während doch die treibende Kraft schneller als das bewegte Objekt sein müßte; teilweise hört die Bewegung der Fremdkörper, nicht aber die der Zellen auf. Wenn die Befunde bestätigt werden, würde das nach einer völligen Abänderung der Protoplasmatheorie der Diatomeenbewegung verlangen. —r.

Giese, A. C., **Ultravioletttstrahlung und Zellteilung.** (J. cell. a. comp. Physiol. **14**, 371, 1939.)

Seeigelsperma, das mit ultraviolettem Licht bestrahlt worden, wirkt proportional der angewandten Lichtmenge verzögernd auf die Furchung der damit

befruchteten Eier und ruft nach Einwirken hoher Lichtmengen abnorme Furchungen hervor. Der Schwellenwert der Furchungsverzögerung ist für das Spermium 10^{-6}mal so niedrig wie für das Ei, woraus geschlossen wird, daß es (wie auch bisher angenommen) auf die Kernbeeinflussung ankommt. —r.

Ramsey, R.W., und S. F. Street-Chicago, **Das Diagramm isometrischer Länge — Spannung der isolierten Skelettmuskelfasern des Frosches.** (J. cell. a. comp. Physiol. **15**, 11, 1940.)

Bei Verflüssigung großer Teile des Innern der einzelnen Faser bleibt die bei Dehnung auftretende elastische Spannung unverändert; daraus wird geschlossen, daß das Faserinnere im wesentlichen plastisch, nur das Sarkolemm elastisch ist. Die isometrische Spannung in einem Tetanus ist bei Ruhelänge maximal und sinkt bei Dehnung auf 200 Proz. linear, bei Verkürzung auf 70 Proz. der Ausgangslänge exponentiell. Bei weiterer Verkürzung treten Störungen der Reversibilität und der regulären Struktur auf. —r.

Davson, H., und E. Ponder-New York, **Photodynamisch induzierte Kationenpermeabilität und ihre Beziehung zur Hämolyse.** (J. cell. a. comp. Physiol. **15**, 67, 1940.)

Wenn Kaninchen-Erythrozyten in Anwesenheit von Rose bengale durch Bestrahlung hämolysiert werden, tritt K während und nach Bestrahlung aus. Während der Bestrahlung werden K-Abgabe und Hämolyse durch Serum und Natriumsulfit gehemmt, nicht aber nach der Bestrahlung; im letzteren Falle sind beide Prozesse fast temperaturunabhängig und beruhen vielleicht auf osmotischer Schwellung. —r.

Davson, H.-New York, **Ionenpermeabilität. Die relativen Wirkungen des Umgebungswechsels auf die Permeabilität der Erythrozytenmembran für Natrium und Kalium.** (J. cell. a. comp. Physiol. **15**, 317, 1940.)

In isotonischer KCl-Lösung dringt K langsamer in die Zelle ein, als Na austritt, obgleich die Konzentrationsdifferenzen beider Ionen ungefähr gleich sind. Hypotonie beschleunigt K-Aufnahme, hemmt aber Na-Abgabe; Hypertonie wirkt umgekehrt. Die Na-Permeabilität wird durch Erdalkalien erhöht, die K-Permeabilität durch Sr und Ba herabgesetzt, durch Ca in Konzentrationen über 0,01 Mol erhöht, in geringeren Konzentrationen nicht verändert, durch Mg kaum beeinflußt. Durch p_H-Erniedrigung wird die Permeabilität beider Kationen, besonders aber des Na, gesenkt (p_H-Erhöhung umgekehrt). Nach der Blutentnahme sinkt die Permeabilität für Na beträchtlich mit der Zeit ab, für K nur geringfügig. Durch Narkose wird die Na-Permeabilität völlig gehemmt, die des K je nach Konzentration erhöht oder nicht verändert. Derart verwickelte Verhältnisse kann keine der bisherigen Deutungen erfassen. —r.

Steinbach, H. B.-Chicago, **Chemische und Konzentrationspotentiale in den Riesenfasern von Tintenfischnerven.** (J. cell. a. comp. Physiol. **15**, 373, 1940.)

Die durch KCl und durch Seewasser verschiedener Verdünnung bedingten Potentiale werden durch KCl gegenüber Seewasser negativiert, durch Verdünnung positiviert. Eine befriedigende Erklärung wird nicht gefunden. —r.

Blum, H. F., und H.W. Gilbert-Chicago, **Quanten-Erfordernis für photodynamische Hämolyse.** (J. cell. a. comp. Physiol. **16**, 85, 1940.)

Die photodynamische Hämolyse ist von der Farbstoffkonzentration unabhängig und wird nur von der Anzahl der absorbierten Quanten bestimmt. Der Farbstoff muß wohl in einem Grenzprozeß wirksam werden; vielleicht gibt er Energie an das Substrat ab, das dann mit O_2 reagiert und in den initialen Zustand zurückkehrt. —r.

Ting, T. P., und R. E. Zirkle-Boston, **Wirkungen von Röntgenstrahlen auf den Dampfdruck von Blut und seinen Komponenten.** (J. cell. a. comp. Physiol. **16**, 277, 1940.)

Die durch Bestrahlung mit 33000 Röntgen-Einheiten an Menschen- und Ochsen-Erythrozyten gefundene Dampfdruckabnahme entpricht 0,02 bis 0,03 Proz. NaCl. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Nölke, Fr.-Bremen, **Zum Problem der Eiszeiten.** (Z. Dtsch. Geolog. Ges. **93**, 142, 1941.)

Ausbau der vor drei Jahrzehnten aufgestellten Hypothese, daß das Sonnensystem in eine kosmische Nebelwolke geriet und daß diese weniger Sonnenlicht zur Erde kommen ließ. Es werden jetzt Vorgänge angedeutet, die zu einer Zusammenballung der Teilchen führen, so daß diese im Sonnensystem festgehalten werden und eine für die Lichtabsorption genügende Dichte schaffen. [Zur ersten Verkündigung der Hypothese war bemerkt worden, daß eine gleichzeitige Hypothese die Entstehung der Nova auf die Reibungswärme beim Eintritt eines Dunkelsterns in eine Nebelwolke zurückführen wollte. — Für beide Effekte ist die Dichte der normalen Nebel viel zu gering. Ref.] R. E. Lg.

Simpson, G., und G. D. Robinson, **Die Elektrizitätsverteilung in Gewitterwolken, II.** (Proc. Roy. Soc. London A **177**, 281, 1941.)

Wo an der oberen Wolkengrenze etwa —10° C herrschen, ist die Ladung positiv. Bei etwas höherer Temperatur (aber auch unter 0°) darunter ist sie negativ. Wahrscheinlich läßt die schnellaufsteigende Luft die Eisnadeln zusammenstoßen und dadurch die negative Aufladung derselben entstehen. Herabsinken der Eisnadeln bringt die Trennung der negativen Ladung derselben von der positiven der umgebenden Luft. R. E. Lg.

Wall, E.-Klagenfurt, **Die Entstehung der Schneeskelette und die verschiedenen Oberflächenformen bei Vergraupelung und Vereisung.** (Meteorolog. Z. **58**, 294, 1941.)

Schneeskelette bilden sich in unterkühlten Wasserwolken durch Sublimation. [W. Findeisen erwidert darauf ebenda **58**, 298, daß gewöhnlich die Bildung der Schneeskelette ohne Vorhandensein unterkühlter Wasserwolken erfolgt.] R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Stuckert, L.-München, **Gastrübungsmittel in borfreien Emails.** (Emailwaren-Ind. **18**, Nr. 33—38, 1941.)

Bei borhaltigen Emails war der Ersatz der Festtrübungsmittel aus Zinn durch Gastrübungsmittel

geglückt. Bei borfreien entstanden zuerst Schwierigkeiten durch die Verschiedenheit des Brennintervalls. Bei den borhaltigen ist dieses sehr lang. Sie schmelzen früh oberflächlich zu und sperren die sich entwickelnden Bläschen nach außen ab, so daß sich schon mit ganz wenig organischer Substanz eine hinreichende Trübe (und Weiße) entwickelt. Die borfreien Emails bleiben dagegen lange ungeschmolzen und gehen erst allmählich in den Erweichungs- und Schmelzzustand über. Etwas Gasverlust muß also in Kauf genommen werden. Das erfordert etwas Erhöhung an trübender organischer Substanz. Anderseits haben die borfreien Emails den Vorteil, daß die höhere Zähigkeit eine Vereinigung der kleinen Bläschen zu nicht mehr trübenden größeren verhindert. Auch die Gefahr des Auskochens und Blasigwerdends wird damit vermindert. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Wünschmann, G.-Unterkochen, **Der Einfluß der Zugabe von Farbstoffen auf die Festigkeit von Papier.** (Papier-Fabr. **39**, 289, 1941.)

Basische Farbstoffe vermindern die Reiß- und Falzfestigkeit des Papiers, saure erhöhen sie oft etwas. Substantive Farbstoffe sind ziemlich unwirksam. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel. Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Henk, H.-J.-Berlin, **Der Einfluß von Katalysatoren auf die Zersetzung von Peroxyd- und Persalzlösungen.** (Fette u. Seifen **48**, 508, 1941.)

Eine Hemmung des durch Metallsalze und Oxyde herbeigeführten H_2O_2-Zerfalls kann herbeigeführt werden durch kapillaraktive Stoffe, Ketone, Urethan, Alkohole, Eiweiße und ihre Abbauprodukte. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

v. Kiss, Á. M. Gegő und V. Áocs-Szeged, **Die Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysiermethode, I., II.** (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 57, 1940; **247**, 190, 1941.)

G. Jander und H. Spandau haben nachgewiesen, daß die von Brintzinger bevorzugten Membranen aus Cellophan und Cuprophan für manche Ionen allzufeine Poren haben. Aber dieses kann nicht der alleinige Grund für ihr Versagen sein. Auch die spezifischen Kohäsionskräfte zwischen Membran und dialysierten Ionen werden dabei eine Rolle spielen. Das von Jander empfohlene Cellafilter ist geeigneter. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Levenson, J. J., Barsky und Strauss-New York, **Chemische Untersuchung von Harnstoff-Überziehharzen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 332, 1940.)

Methoden zur Erfassung von Formaldehyd und Butanol mußten abgewandelt werden, damit man sie für die Untersuchung dieser Harze anwenden konnte. Vermutlich sind sie aber auch anwendbar für andere Aldehyde und primäre einbasische aliphatische Alkohole bei 1 Proz. Genauigkeit. Die untersuchten Harze wiesen verschiedene Grade der Absättigung („cure") auf. Anfangs beobachtet man vorzugsweise einen Verlust an Wasser. Bei fortschreitender Behandlung tritt der Hauptverlust bei Butanol und Formaldehyd auf, wobei der Butanolverlust höher liegt, ohne daß ein zahlenmäßig festes Verhältnis zwischen den Verlusten an den beiden Körpern vorliegt. Auch in weitgehend behandelten Harzen bleibt der Butanolgehalt erstaunlich hoch (25 bis 32 Proz.). Aus diesen Analysen erhält man keinen Einblick in die Struktur der Harzmoleküle, hierzu wären Analysenverfahren erforderlich, die eine Unterscheidung zwischen Methylen- und Methylolgruppen gestatten würden. Pr.

Essex, W. G., **Entwicklung der Kautschukwiedergewinnung.** (India Rubber J. **101**, 459, 1941.)

Zunächst wird ein Überblick über die älteren Verfahren gegeben und dann auf die neuesten, das Alkali-, Alkali-Sauerstoff- und das Neutral-Sauerstoffverfahren eingegangen. In Tabellen werden nach Angabe der Zusammensetzung der damit hergestellten Vulkanisate die Eigenschaften der 3 Methoden auf Grund der Plastizität, Dehnbarkeit und Festigkeit dargelegt, aus denen die Bedeutung des Neutral-Sauerstoffverfahrens hervorgeht. Ueberreiter.

Redfarn, C. A., **Bestimmung freien Phenols in Phenolkunstharzen.** (Brit. Plastics **13**, 139, 1941.)

Es wird zunächst ein Überblick über die Methode der jodometrischen Phenolbestimmung gegeben, zu der im technischen Falle am besten der wässerige Auszug von 1 g Drehspänen benutzt wird. Zum Schluß wird auf den das Ergebnis verfälschenden Einfluß von freiem Saligenin und Formaldehyd eingegangen. Ueberreiter.

Delmonte, J., **Scherfestigkeit gepreßter Kunstharze.** (Brit. Plastics **13**, 134, 1941.)

Als Maß für die Scherfestigkeit dient der Druck, der aufgewandt werden muß, um eine 7 mm dicke Harzplatte, die zwischen einen Stempel von 2,75 mm Durchmesser und eine Form von 2,84 mm Durchmesser gelegt ist, in einer Zeit von 3 bis 5 sec zum Nachgeben zu bringen. Bei der Aufnahme der Festigkeit von Phenol-Formaldehydharzen als Funktion der Härtungszeit wird festgestellt, daß nur bei guter Durchhärtung eine 10 Min. dauernde Einlagerung in Azeton ohne Einfluß auf die Härte bleibt. Ferner wird die Festigkeit als Funktion der Prüftemperatur aufgenommen und zum Schluß im Vergleich die Festigkeit der gebräuchlichsten Spritzgußmassen aufgeführt. Ueberreiter.

Hultsch, Kurt-Wiesbaden-Biebrich, Albert-Werke, **Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze. V. Mitt. Härtungsreaktionen paraständiger Methylolgruppen.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1533, 1941.)

Verf. härtet den p-Oxy-mesithylalkohol im Gegensatz zu E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 15, Nr. 7, 1941) durch kurzes Erhitzen auf 240° unter Überleiten von CO_2. Durch Destillation im Hochvakuum und Kristallisation wurden außer den von obengenannten Autoren gefundenen Stilbenderivaten und Äthankörpern noch Spuren von Mesitol und beträchtliche Mengen von 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd gefunden, deren Entstehung ebenso wie die des Äthankörpers auf Oxydo-Reduktionsvorgänge der Chinonmethide zurückzuführen ist. Die hochsieden-

den Anteile werden teilweise identifiziert. Die Versuche lassen erkennen, daß die Reaktionen beim Aushärten von p-Oxy-benzylalkoholen, in denen die zur OH-Gruppe ortho-ständigen, reaktionsfähigen Stellen durch Radikale besetzt sind, die gleichen wie beim Erhitzen der o-Oxy-benzylalkohole sind.

Ueberreiter.

Hultsch, Kurt-Wiesbaden-Biebrich, Albert-Werke, **Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze. VI. Mitt. Über Oxydo-Reduktionsvorgänge beim Erhitzen von polymeren Chinonmethiden.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1539, 1941.)

Weder o- noch p-Chinonmethide sind monomer beständig, sondern gehen in eine dimere oder trimere Form über. Alle diese polymeren Chinonmethide wandeln sich beim Erhitzen über 200° weiter um, es entstehen Oxybenzaldehyde, Äthankörper, Phenole, welche an Stelle der Methylolgruppe einen Methylrest aufweisen und schließlich nicht destillierbare, dunkelbraune Harze. Es zeigt sich, daß diese Erhitzungsprodukte Oxy-Reduktionsvorgängen ihre Entstehung verdanken. In einem Formelschema werden alle Einzelreaktionen aufgeführt. Vermutlich gehen die Umwandlungsreaktionen der Chinonmethide unmittelbar von den polymeren Formen aus, denn die polymeren o-Chinonmethide ergeben beim Erhitzen mit ungesättigten Fremdstoffen keine Chroman-Verbindungen, wie sie aus den Phenolalkoholen oder ihren Äthern erhalten werden. Überreiter.

Houwink, R.-Wassenaar (Holland), **Kautschukabkömmlinge als Kunststoffe.** (Kunststoff-Technik **11**, 189, 1941.)

Es werden die Oxydationsprodukte (Rubbone) von Naturkautschuk, chlorierte Kautschukderivate, Kautschuk-Hydrochlorid und Zyklisierungsprodukte (Thermoprene) in ihrer technischen Bedeutung beschrieben. Angesichts der augenblicklich stark bevorzugten synthetischen Produkte scheint die mengenmäßige Bedeutung der Produkte mehr als zweifelhaft. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G.-M. Schwab. Band III: **Biokatalyse.** Bearbeitet von K. A. C. Ellioth, H. J. Jakowatz, E. Kofranyi, H. Kraut, M. Rhodewald, F. Rost, A. Schäffner, G.-M. Schwab, A. Weischer. Gr. 8°. 622 Seiten, mit 59 Abbildungen. (Wien 1941, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 60.—, geb. RM 63.—.

Von den hydrolysierenden Fermenten, welche H. Kraut (Dortmund) eingehend behandelt, unterscheidet A. Schäffner (Prag) in der Einleitung nicht in üblicher Weise die Desmolasen, sondern die Fermente des Energiestoffwechsels der Zellen. Denn die Desmolasen verbrauchen im Gegensatz zu den Hydrolasen immer sehr viel Energie. Dazu gehören die Fermente der Atmung, Glykolyse und Gärung, aber auch Aufbauprozesse. — Katalyse bedeutet hier nicht nur Beschleunigung (W. Ostwald), sondern auch Richtunggebung im Sinne von Berzelius. Die Biokatalysatoren werden zwar innerhalb der Zellen erzeugt, sind aber auch außerhalb derselben wirksam. Ob das auch für Synthesen gilt, deren verwickelter Ablauf angedeutet wird, das wird hier nicht erörtert. Natürlich spielen auch die kolloiden Träger und ihr Einfluß auf die Aktivität und Spezifität eine wesentliche Rolle.

K. A. C. Ellioth (Philadelphia) behandelt die biologischen Katalysatoren der Oxy- und Reduktionen. G.-M. Schwab (Athen) die Fermentmodelle, wobei kolloide Größenordnung und ebenfalls Zweiteilung in wirksame Gruppe und Träger verlangt wird.

Das Virus-Problen wird hier auf 40 Seiten behandelt. Veranlassung dazu ist der Anschluß von A. Schäffner an jene Forscher, welche eine autokatalytische Vermehrung des Virus annahmen. Die unbekannte Natur dieses Mechanismus wird zugegeben. Mehrere Seitenblicke sind hier wertvoll, z. B. die Verdoppelung des Hexosediphosphats bei der zellfreien Gärung. Da Synthesen anzunehmen sind, erscheinen dem Berichtserstatter die Bildungen des Trypsins aus Trypsinogen usw. nach Northrop und Kunitz weniger hierher gehörig. Die Tatsache, daß auch Bakteriophagen und Antikörper von Schäffner als Vergleich herangezogen werden, macht seine Betrachtung vom Standpunkt der Katalyse aus noch wertvoller. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Homogenkinetik. Experimentelle und rechnerische Grundlagen der klassischen chemischen Kinetik homogener Systeme. Von Prof. Dr. Anton Skrabal. (Die Chemische Reaktion, Band V.) 8°. XV, 231 Seiten mit 1 Abbildung. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 10.—.

Es ist das unbestrittene Verdienst A. Skrabals, den Anschluß der Klassiker, Arrhenius, vant'Hoff, C. Guldberg und P. Waage über W. Ostwald und R. Wegscheider zur heutigen modernen Reaktionskinetik hergestellt zu haben. Diese „Ostmärkische Linie" der Reaktionskinetik ist durch die Lebensarbeit A. Skrabal's und seines Lehrers R. Wegscheider zu einem abgeschlossenen Ganzen geworden, neben der „preußischen" Kinetik M. Bodensteins, die erst kürzlich eingehender gewürdigt wurde [H. J. Schumacher: Max Bodenstein und die chemische Kinetik, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 7, 469ff. (1941)]. Die Geschichtsschreiber werden wohl einst den ganzen Komplex inklusive A. Skrabal als den Klassizismus der chemischen Kinetik bezeichnen.

Es ist deshalb ganz besonders begrüßenswert daß wir nun eine Zusammenstellung der „experimentellen und rechnerischen Grundlagen der klassischen chemischen Kinetik homogener Systeme" von A. Skrabal besitzen. Beim Lesen des Bandes empfindet man dasselbe, wie man es auch immer wieder beim Studium der einzelnen Veröffentlichungen Skrabal's fühlt: nämlich, daß die Kinetik etwas Lebendiges ist ganz im Gegensatz zu einem von manchem Fernerstehenden gehegten Horror vor den anzuwendenden Rechenkünsten.

Die Aufteilung der Bruttoreaktionen in Urreaktionen, welche zwischen praktisch oder rechnerisch faßbaren Zwischenstoffen stattfinden, ist wohl von A. Skrabal bis ins kleinste durchdacht und errechnet worden. Gerade er versteht es deshalb, auch dem mit der Materie noch nicht Vertrauten dieses lebendige Spiel des chemischen Geschehens klar zu machen. Deshalb sind zum allgemeinen Verständnis die groß gedruckten Abschnitte der Kapitel 1—5, 9, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21 besonders wertvoll. Gerade in den ersten aber kommt die eigene Art der Denk- und Erklärungsweise des Verfassers besonders zum Ausdruck. Dieses Lebendige der Materie nimmt auch

den Spezialisten gefangen, wenn er den Band zur Hand nimmt und sich in die Feinheiten vertieft. Es sei auf „Die Wasserstoffionenkonzentration in der chemischen Kinetik", auf die Theorie der Katalyse, auf die „Integration monomolekularer Systeme" und die „Simultankonzentrationen" hingewiesen.

Der Berichterstatter möchte nicht verfehlen, hier besonders darauf hinzuweisen, wie wichtig dem ernsthaften Chemiker heute die grundlegenden Gesetze der klassischen chemischen Kinetik bei seiner Arbeit werden können. Nur die exakte Kenntnis und Beherrschung der Reaktionen homogener Systeme ermöglicht das Studium chemischer Vorgänge heterogener Systeme oder gar die Verfolgung chemischer Geschehen mit Übergängen von homogenen zu heterogenen Systemen. Die moderne Chemie der Hochpolymeren — überhaupt aber das Studium der Materie im ausgezeichneten, im kolloiden Zerteilungsgrad wird maßgeblich durch reaktionskinetische Untersuchungen gefördert werden können. Die Kinetik in der Kolloidchemie wird aber den Band über die Homogenkinetik von A. Skrabal als Grundlage niemals entbehren und immer wieder zu Rate ziehen müssen.

Die „Homogenkinetik" ist eine wertvolle und sehr begrüßenswerte Bereicherung im Zyklus „Die chemische Reaktion". J. Loebering (Kelheim).

Angewandte Gitterphysik. Behandlung der Eigenschaften kristallisierter Körper vom Standpunkte der Gittertheorie. Von Dr. W. Kleber. (Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften.) Klein-Oktav. VII, 176 Seiten mit 54 Abbildungen. (Berlin 1941, Walter de Gruyter & Co.) Preis RM 12.—.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, eine zusammenfassende Schau der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kristalle vom Blickpunkt der Gittertheorie zu geben und dabei das Mathematische möglichst einfach zu gestalten, so daß er in vielen Fällen bewußt auf eine quantitative Darlegung verzichtet und Wege angegeben hat, die zunächst nur im Anschaulichen begründet sind.

Wie weit das Thema abgesteckt wird, möge ein Blick in das Inhaltsverzeichnis zeigen: Im ersten Teil werden die Geometrie der Kristallgitter, die wichtigsten Methoden der Kristallstrukturbestimmung und die allgemeinen Bauprinzipien sowie einige wichtige Typen der Kristallstrukturen besprochen. Der zweite Teil behandelt zunächst die Bausteine der Kristallgitter und ihre Bindung (Kristallchemische Bindungskräfte, Gitterenergie, Größenbeziehung der Kristallbausteine), Polymorphie und Isomorphie, Diffusion und Platzwechselvorgänge, Grenzflächenvorgänge (Aufbau und Abbau von Kristallgittern, Grenzflächenreaktionen), sowie ferner die mechanischen, thermischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der Kristalle. Im dritten Teil werden dann mechanische, Diffusions- und Leitereigenschaften, sowie die Zwillingsbildung vom Standpunkt der Realstruktur der Kristalle dargestellt.

Es ist selbstverständlich, daß ein so umfangreiches Stoffgebiet, dessen einheitliche Darstellung meines Wissens hier — zumindest in deutscher Sprache — zum ersten Male erfolgt, auf 175 Klein-oktav-Seiten nicht gleichmäßig und nur in den Grundzügen behandelt werden kann, und daß über die Auswahl des Stoffes immer verschiedene Meinungen möglich sind. Aber es ist vielleicht in solchen Fällen doch nützlich, auf die Darstellung von Gegenständen, die selbst jedes Lehrbuch für „Schmalspur"-Physiker bringt, zu verzichten (im vorliegenden Falle z. B. auf die Beschreibung des Laue-, Bragg-, Debye-Scherrer-Verfahrens) zugunsten von Dingen, die man sonst ganz vermißt, wie etwa die Kinetik der Gitterumwandlungen (Allotrope Umwandlung, Übergang Ordnung—Unordnung und die sich daran anschließenden neueren Vorstellungen vom Schmelzvorgang, Ausscheidungsvorgänge).

Auf jeden Fall scheint es dem Referenten wünschenswert, daß, solange solche Dinge nicht besprochen werden, wenigstens auf die einschlägige Literatur hingewiesen wird, in diesem Fall z. B. auf die zusammenfassende Darstellung in U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle. Überhaupt wäre wohl ein Ausbau des Literaturverzeichnisses bei der nächsten Auflage empfehlenswert, da das Büchlein in erster Linie dazu berufen erscheint, dem Fernerstehenden einen ersten Überblick über das Gesamtgebiet zu geben, und es dieser dankbar begrüßen dürfte, wenn ihm der weitere Zugang zu den ihn interessierenden Problemen möglichst erleichtert wird.

Der Verfasser hat mit dieser leicht verständlichen, zusammenfassenden Darstellung der Gitterphysik im weitesten Sinne eine fühlbare Lücke in der Literatur geschlossen und kann des Dankes aller — Physiker und Nichtphysiker — gewiß sein, denen er damit den etwas beschwerlichen Zugang zu den Schönheiten der Kristallphysik erleichtert hat.

Gustav E. R. Schulze (Dresden).

Die Physik des 20. Jahrhunderts. Von Prof. Dr. Pascual Jordan. 2. erweiterte Auflage, 159 Seiten. (Braunschweig 1938, Friedr. Vieweg u. Sohn.) Preis geh. RM 4,80, geb. RM 5.90.

Diese Beispiele zur Umwandlung der Vorstellungen in der modernen Physik sind mit etwas anderer Tendenz dargestellt als die Deutsche Physik von Lenard. So ist die Relativitätstheorie auch durch die Beiträge von Poincaré, Lorentz, Planck, Hilbert, Eddington u. a. gesichert. „Die in der Relativitätstheorie ausgedrückten physikalischen Erkenntnisse hätten sich auch dann mit logischer Zwangsläufigkeit unausweichlich aus den experimentellen Tatsachen ergeben, wenn Einstein nie gelebt hätte." — Im Streit um die Wellen- und Korpuskulartheorie des Lichtes wird Newton von Jordan die „Hageltheorie" restlos zuerkannt, während Lenard hier zu größerer Vorsicht gedrängt hatte.

Erwähnt werden einige typisch kolloidchemische Verfahren, welche zur Weiterentwicklung der Physik erheblich beigetragen haben. Es sind die elektrostatisch schwebenden Öltröpfchen von Millikan, durch welche die Elementarladung bestimmt werden konnte. Die Messung der Größe von Molekülen wurde erleichtert durch die monomolekularen Lagen in Schichten von Seife usw. Besonders vielseitig war die Ausnutzung der Nebelkammer von Wilson, obgleich auch heute die Erscheinung kolloidchemisch noch nicht vollkommen aufgeklärt ist.

Die Berichterstattung Jordan's gleicht dem eines zivilistischen Kriegsberichterstatters im Gelände der physikalischen Forschungsarbeit, der sich damit begnügen muß, einige Stimmungsbilder vom dortigen Geschehen zu zeichnen, ohne ernstlich auf die strategischen und taktischen Probleme einzugehen. Die schweren Waffen der Mathematik werden

nicht mitgeschleppt. Wären sie mit aufgefahren worden, so hätte das doch nicht die Schilderung der Schwierigkeit erleichtert, daß wir gegenwärtig die Notwendigkeit des Ausdrückens in zwei ganz verschiedenen Sprachen einfach hinnehmen müssen, wenn es sich um Mikrophysik handelt. Der Schluß bringt im Anschluß an Niels Bohr Beziehungen zwischen Quantenphysik und der biologischen Kolloidlehre. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Der natürliche Ablauf der Entropievermehrung und die Lebenserscheinungen. Von Joh. Nep. Hummel-Berlin. Kl. 8°. 128 Seiten. (Leipzig 1942, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis brosch. RM 6.40.

Das gedankenvolle, trotz geringen Umfangs inhaltreiche Buch schlägt in die Bahn der Gedanken ein, die heute ebenso auf physikalischer wie auf biologischer Seite immer ernstlicher erwogen werden und beide Wissenschaftsgebiete jetzt in viel engere Verbindung bringen, als der Verf. selbst zu meinen scheint (vgl. S. 1). Die Physiker wenden sich dem Gedanken der „Gestalten" (als vorgegebener integraler Gebilde) zu (Atom, Wirbel usw.), der aus biologischen Quellen stammt, und die Biologen erwägen, ob in der Natur die Entropie (Energieentwertung) vorherrscht oder von einer immer neuen Ektropie in den lebendigen Organismen überwunden wird. Verfasser führt scharfsinnig den Gedanken durch, daß auch auf organismischer Seite alles auf Energieentwertung gehe. Er unterscheidet dabei zwischen „Systemfunktionen", d. h. bloßen Kreisprozessen, die am Bestande des Gefüges nichts ändern, und wirklichen „Gefügeänderungen". Man kann bezweifeln, ob es die ersteren wirklich gibt, ob alle Kreisprozesse vielleicht nur Spiralen sind, in denen schließlich — auf längere Sicht hinaus — doch Gefügeänderungen eintreten. Das würde dann den Grundgedanken des Verf. unterstützen, daß zuletzt die Entropie herauskommt. Ich weiß aber nicht, ob dieses Resultat nicht etwas zu theoretisierend gewonnen ist. Aber die Schrift ist nach Methode und Inhalt äußerst beachtlich. Neuberg (Dresden).

Patent-Teil.

Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas.*)

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig).

Beh. aut. u. patentamtl. beeidigter Zivilingenieur für technische Chemie.

(Schluß.)

(Eingegangen am 30. Oktober 1941)

III. Zwischenschichten aus Akrylharzen.

Die Verwendung der weichen, sehr dehnbaren und nicht vergilbenden Polymerisate der Akrylsäure, ihrer Homologen und Derivate an Stelle der früher benützten, wesentlich härteren und kaum dehnbaren und besonders im Licht versprödenden Zelluloid- oder Zelluloseazetatfilme als splitterbindende Schicht brachte den von W. Bauer[113]) entwickelten Typ des gummiartig nachgebenden Mehrschichtenglases.

Sicherheitsgläser mit diesen Zwischenschichten sind unter den Namen Luglas oder Tegaglas[114]) bekannt[115]). Diese besitzen, ebenso wie das als Sigla bezeichnete Sicherheitsglas für Automobile und Flugzeuge, Zwischenschichten aus Plexigumfilmen.

In den Vereinigten Staaten von Amerika sind die gleichen Mehrschichtengläser unter dem Namen Plexite bekannt.

Auf Basis der Akrylsäurederivate wurde auch in Amerika ein Polymerisat unter der Bezeichnung Acryloid[116]) in den Handel gebracht, welches sich gleichfalls für die Herstellung von Sicherheitsglas eignet.

A. Zwischenschichten aus Akrylsäureestern.

Von den Akrylsäurederivaten kommen für den vorgenannten Zweck vor allem die Ester dieser Säure in Betracht. Bei der Herstellung von Verbundglas kann man dabei von den monomeren Estern ausgehen, die dann zwischen den Glasscheiben polymerisiert werden[117]). Meist wird jedoch von den polymeren Akrylsäureestern ausgegangen[118]).

Solche aus einem polymerisierten Akrylsäureester bestehende Zwischenschicht verwendet auch z. B. die Firma Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[119]). Der Polyakrylsäureester wird bei diesem Verfahren zwischen den in gewünschtem Abstand gehaltenen Glasscheiben ohne Anwendung einer bestimmten Preßvorrichtung gefüllt.

An Stelle von Polyvinylestern können bei dem bereits erwähnten Verfahren der Triplex Safety Glass Co. Ltd.[121]) die Glasscheiben mittels Polyakrylsäureester verkittet werden.

Bei dem von E. Geisel[120]) entwickelten Verfahren wird eine Folie aus polymeren Alkylestern der Akrylsäure zwischen zwei Glasplatten gelegt und die Verbindung unter gelindem Druck und gelinder Erwärmung vorgenommen.

Die zum Verkleben der einzelnen Glasplatte benützten Polyakrylsäureester bringt W. O. Herrmann[121]) in Form von zylindrischen Preßkörpern zwischen die zu verbindenden Scheiben und verpreßt die Platten unter Anwendung von Druck.

*) Erster Teil: Kolloid-Z. **98**, 117 (1942).

[113]) W. Bauer, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **66**, Nr. 2, 31 (1933); Österr. P. 132400, Österr. P. 140757, Brit. P. 297413, Röhm & Haas A. G.

[114]) Röhm & Haas G. m. b. H.

[115]) E. Trommsdorff, Österr. Kunststoff-Rundschau **1937**, Nr. 2.

[116]) Popular Mechanics **66**, Nr. 1, 96 (1936).

[117]) Österr. P. 140757, Franz. P. 654357, Röhm & Haas A. G.

[118]) Schweiz. P. 137418, Röhm & Haas A. G.

[119]) Franz. P. 733222; Cons. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[120]) Schweiz. P. 143948, E. Geisel.

[121]) Brit. P. 389106, Triplex Safety Glass Co. Ltd. und J. Wilson.

Mit geformten Polyakrylsäureestern arbeitet auch A. Kämpfer. Der mit etwa 25 Proz. Weichmachern versetzte Akrylsäureester wird zunächst polymerisiert und dann geformt; die Formstücke werden dann nach raschem Erwärmen auf etwa 100 bis 120° zu Platten gepreßt, die nach Überziehen mit hochsiedenden Weichmachern als Zwischenschichten für Sicherheitsglas dienen.

Das Auftragen der Polyakrylsäureester auf die Glasscheiben kann auch in der Weise erfolgen, daß man die Glasscheiben mit Lösungen der polymeren Ester bestreicht und das Lösungsmittel dann zum Verdunsten bringt. Mit solchen Lösungen von Polyakrylsäureestern arbeiten z. B. die Triplex Safety Glass Co. Ltd. und L. V. D. Scorah[122]) und F. L. Bishop, R. H. du Bois und P. Finnegan[123]). Nach dem Auftragen der Lösung des polymeren Esters wird das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt und auf den zurückbleibenden Film eine zweite Glasplatte gepreßt.

Vor der Vereinigung der Glasplatten besprüht Ch. S. Schoemaker[124]) die auf den Glasplatten aufgetragenen Filme noch heiß mit Dibutylphthalat. Die so vorbereiteten Platten werden dann mit ihren Schichtseiten aufeinander gelegt, wobei man Sorge dafür tragen muß, daß keine Luft eingeschlossen ist. Nach Vorpressen unter Anwendung von geringem Druck wird das Verbundstück in einem Autoklaven fertig verpreßt und dabei auf Raumtemperatur abgekühlt.

Da die Eigenschaften der Polyakrylsäureester nicht nur von dem Polymerisationsgrad, sondern bei gleichem Polymerisationsgrad auch von dem an der Akrylsäure gebundenen Alkoholrest abhängig sind, hat man zur Herstellung von Zwischenschichten mit besonderen Eigenschaften bestimmte Polyakrylsäureester vorgeschlagen.

Als Einlagen und Auflagen für Sicherheitsglas eignen sich von den Polyakrylsäureestern besonders die Polymerisationsprodukte des Methyl- oder Äthylesters der Akrylsäure[125]). Diese Polymerisationsprodukte zeigen keine Neigung zum Altern; sie sind unempfindlich gegen die Einwirkung der Atmosphäre und bleiben dauernd glasklar. Die aus den genannten Zwischenschichten hergestellten Sicherheitsgläser besitzen u. a. eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Stoß, also eine erhöhte Durchschlagsfestigkeit sowie erhöhte Zugfestigkeit. Die Herstellung des Sicherheitsglases kann derart erfolgen, daß man fertige Polymerisathäute zwischen die splitterfest zu machenden Glasplatten legt und sie durch Druck und mäßige Erwärmung mit dem Glas in Verbindung bringt.

Die Verwendung des polymeren Methyl- oder Äthylesters[126]) bzw. des Äthylesters[127]) allein hat sich auch E. Geisel schützen lassen. An Stelle des polymeren Äthylesters kann man auch den monomeren Äthylester verwenden und diesen zwischen den Glasscheiben durch Erwärmen polymerisieren[128]).

Als Auflagen und Zwischenlagen für Sicherheitsglas wurden von W. Bauer und A. Gerlach[129]) auch die Polymerisate von höheren Estern der Akrylsäure vorgeschlagen. Die Polymerisate der Propyl-, Butyl- und Amylester der Akrylsäure sind weicher und klebriger als die Polymerisate der niedrigen Akrylsäureester; sie besitzen bei tiefen Temperaturen eine sehr gute Elastizität und zeigen infolgedessen noch weit unter 0° eine sehr gute Durchschlagsfestigkeit. Mit solchen Polymerisaten hergestellte Sicherheitsgläser sind u. a. für Luftfahrzeuge ausgezeichnet geeignet.

Zur Herstellung von Verbundglas haben O. Röhm und W. Bauer[130]) auch den polymeren Akrylsäureallylester vorgeschlagen. Eine geeignete Verbundmasse besteht z. B. aus 60 Teilen Polyakrylsäureallylester und 5 Teilen Monoazetin.

Die Haftfestigkeit der Polyakrylsäureester läßt sich nach H. Staudinger[131]) noch erhöhen, wenn man diesen polymeren Estern organische Ester von polymeren Kieselsäuren zusetzt.

Auf zwei zu verkittende Glasflächen wird eine dünne Schicht einer hochviskosen Lösung von Polyakrylsäureester unter Zusatz von 20 Proz. Kieselsäureester in Azeton aufgetragen. Bevor das Lösungsmittel vollständig verdampft ist, wird auf die eine bestrichene Glasfläche ein dünner Film von Polyakrylsäureester aufgebracht und weiter die andere Glasfläche, auf die die gleiche Klebeschicht aufgetragen ist, darauf gelegt. Die Glasplatten werden dann unter Druck und Erwärmen verkittet.

B. Zwischenschichten aus Methakrylsäureestern.

W. Bauer[132]) hat auch gefunden, daß die Polymerisate der niederen Ester der Methakrylsäure, insbesondere bei Anwesenheit von Weichmachern, als Klebemittel für Glas Verwendung finden können. Zwecks Herstellung von Sicherheitsglas kann man z. B. derart verfahren, daß man den Methakrylsäuremethyl- oder -äthylester, gegebenenfalls unter Zusatz von Weichmachungsmitteln oder anderen Zusatzstoffen in an sich bekannter Weise in einen Polymerisatfilm überführt und diesen zwischen die splittersicher zu machenden Glasplatten so einfügt, daß feste, innige Verbindung zwischen der Einlage und der Glasplatte gewährleistet ist. Im allgemeinen genügt es, den zwischen die Glasplatten gelegten Film durch Erwärmen und Zusammenpressen der Glasplatten in feste Verbindung mit diesen zu bringen.

Eine etwa 0,4 mm starke Platte polymeren Methakrylsäureäthylesters wird zwischen zwei Glasplatten gelegt und in einer auf 90° angeheizten Presse kurze Zeit einem erhöhten Druck ausgesetzt.

In bestimmten Fällen kann man die Haftfähigkeit des Polymerisatfilms an den Glasplatten durch Mitverwendung von Lösungsmitteln oder geeigneten Klebstoffen erhöhen.

18 Teile Polymethakrylsäuremethylester, von mittlerem Polymerisationsgrad, werden in einer Mischung von 72 Teilen Essigsäureäthylester und

[122]) DRP. 679898, Franz. P. 807287, Ital. P. 342555, Brit. P. 467700, Chem. Forschungsges. m. b. H.

[123]) Brit. P. 420073, Triplex Safety Glass Co. Ltd. und L. V. D. Scorah.

[123]) USAP. 2221367, American Window Glass Co.

[124]) USAP. 2069425, American Window Glass Co.

[125]) DRP. 660634, Röhm & Haas A. G.

[126]) Brit. P. 293671, E. Geisel.

[127]) Franz. P. 669964, E. Geisel.

[128]) Österr. P. 140757, Österr. P. 144339, Franz. P. 654357, Röhm & Haas A. G.

[129]) DRP. 676672, Röhm & Haas G. m. b. H.

[130]) Austral. P. 27016/1930, Röhm & Haas A. G.

[131]) DRP. 701503, H. Staudinger.

[132]) DRP. 708842, Röhm & Haas G. m. b. H.

10 Teilen Phthalsäureisobutylester gelöst. Durch Ausgießen auf eine Glasplatte wird ein Film hergestellt und dieser durch Trocknen im Vakuum von Lösungsmittelresten völlig befreit. Dieser Film wird zwischen zwei Glasplatten geklebt.

Die Verbindung der beiden Glasplatten kann man auch so vornehmen, daß man den Methakrylsäureester im unpolymerisierten oder vorpolymerisierten Zustand auf oder zwischen Glasscheiben bringt und ihn dort durch Polymerisation bzw. Weiterpolymerisation in den für die Splitterfestigkeit gewünschten Endzustand überführt.

Die Polymerisatfilme bleiben glasklar, farblos und lichtbeständig; es können auch gebogene oder gewölbte splittersichere Gläser hergestellt werden.

Die Verwendung von Polymethakrylsäuremethylester für nichtsplitterndes Glas hat sich auch die Imperial Chemical Industries Ltd.[133]) schützen lassen.

Von W. Bauer und A. Gerlach[134]) sind als Auflagen oder Zwischenlagen für Sicherheitsglas auch die polymeren Propyl-, Butyl- oder Amylester der Methakrylsäureester vorgeschlagen worden. Sicherheitsgläser mit Zwischenschichten aus den genannten Polymeren eignen sich besonders für die Herstellung von Gläsern, die höheren Temperaturen ausgesetzt werden sollen.

Methakrylsäureamylester wird mit 8 Proz. eines Weichmachungsmittels, beispielsweise Weinsäuredibutylester, und 0,5 Proz. Benzoylperoxyd versetzt. Diese Mischung wird zwischen zwei Hohlgläsern mit etwa 1 mm Abstand eingefüllt und dem Licht ausgesetzt. Der Methakrylsäureamylester polymerisiert hierbei zu einer festen Masse, wodurch die beiden Gläser splittersicher verbunden werden.

Polymeren Methakrylsäureisobutylester[135]) bzw. Polymethakrylsäureester von Alkoholen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen[136]) hat man gleichfalls zur Herstellung von Sicherheitsglas vorgeschlagen.

Nach H. A. Burson[137]) sind zur Herstellung von Zwischenschichten auch benzinlösliche Polyakrylsäureester geeignet.

An Stelle von Methakrylsäureestern hat I. Ostromislensky[138]) ferner Ester der Phenylakrylsäure und von diesen besonders den Amylester der Phenylakrylsäure als Bindemittel empfohlen. Dieser kommt gegebenenfalls im Gemisch mit dem unvollständig polymerisierten Ester zur Anwendung.

C. Zwischenschichten aus Methakrylsäurenitril.

Das bei der Polymerisation von Methakrylsäurenitril in Gefäßen mit beweglichen Wandungen erhaltene blasenfreie Polymerisat verwenden die Triplex Safety Glass Co. Ltd. und L. V. D. Scorah und J. Wilson[139]) als Zwischenschicht für Sicherheitsglas.

Nach Feststellungen der Triplex Safety Glass Co. Ltd.[140]) kann auch das bei der Polymerisation eines Gemisches mit 40 Proz. Methakrylsäurenitril und einem Weichmacher anfallende Polymerisat auf Zwischenschichten verarbeitet werden.

Als Weichmacher kommen die bereits genannten Äther oder Ester von Monoakryläthern mehrwertiger Alkohole oder Mischungen solcher[141]) oder aralkyl- oder zykloaralkylsubstituierte Tetrahydronaphthaline oder deren Halogenderivate in Betracht[142]).

IV. Zwischenschichten aus anderen polymeren Estern.

Von polymeren Estern eignen sich noch die polymeren Crotonsäureester, z. B. Crotonsäureäthylester[143]) bzw. die polymeren Zimtsäureester, z. B. Zimtsäuremethyl- oder -äthylester[144]). Die Polymerisation kann auf oder zwischen den Glasscheiben, z. B. mittels Licht erfolgen, wobei die Glasplatten gleichzeitig fest verbunden werden.

Den auf Zwischenschichten zu verarbeitenden monomeren Estern setzt A. Kämpfer[145]) eine Mischung von schwer flüchtigen, wasserabstoßenden organischen Verbindungen vom Siedepunkt 165° und höher und vom Molekulargewicht mindestens 100 und viskose, über 200° siedende Flüssigkeiten zu. Das Gemisch wird bis zur Endstufe polymerisiert und unter hohem Druck bei 120° mit den Glasscheiben verpreßt.

V. Zwischenschichten aus Mischpolymerisaten.

Durch gleichzeitige Verwendung von Gemischen zweier oder mehrerer thermoplastischer Polymerisate oder Mischpolymerisaten aus zwei bzw. mehreren polymerisierbaren Verbindungen erhält man vielfach Zwischenschichten mit neuen oder verbesserten Eigenschaften.

Es gibt wohl kaum eine Kombination von zwei oder mehr polymerisierbaren Stoffen, deren Polymerisatgemische oder Mischpolymerisate nicht zur Herstellung von Zwischenschichten vorgeschlagen wurden.

Nach J. Störrel und J. Eisele[146]) gibt z. B. das bei der Druck-Wärme-Polymerisation von Butadien und Äthenylzyklohexan erhaltene Produkt eine Zwischenschicht mit besonders guter Klebkraft. Das als Klebemittel bei der Herstellung von Sicherheitsglas in Vorschlag gebrachte polymere Isopren kann auch mit anderen polymerisierbaren Verbindungen, wie Styrol, Indol, Cumaron, Akryl- oder Methakrylsäure zur Anwendung kommen[147]).

Eine brauchbare Kleb- und Zwischenschicht wird weiter erhalten, wenn man polymerisierbare aromatische Verbindungen, wie Styrol, Indol, Cumaron

---

[133]) Franz. P. 745085, Imperial Chemical Industries Ltd.

[134]) DRP. 676672, Röhm & Haas G. m. b. H.

[135]) Brit. P. 475570, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[136]) Brit. P. 467900, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[137]) USAP. 2125885, Röhm & Haas G. m. b. H.

[138]) USAP. 1913127, Naugatuck Chemical Co.

[139]) Brit. P. 417999, Triplex Safety Glass Co. Ltd., L. V. D. Scorah und J. Wilson.

[140]) Brit. P. 419357, Brit. P. 421397, Brit. P. 422697, Triplex Safety Glass Co. Ltd.

[141]) Brit. P. 824950, Brit. P. 478822, I. G. Farbenindustrie.

[141]) Franz. P. 824950, Brit. P. 478822, I. G. Farbenindustrie A. G.

[142]) Franz. P. 823816, Brit. P. 480592, I. G. Farbenindustrie A. G.

[143]) Brit. P. 297413, Röhm & Haas A. G.

[144]) Österr. P. 140757, Franz. P. 654357, Brit. P. 297413, Röhm & Haas A. G.

[145]) Ital. P. 340944, A. Kämpfer.

[146]) DRP. 542805, I. G. Farbenindustrie A. G.

[147]) Brit. P. 389113, Triplex Safety Glass Co. Ltd., L. V. D. Scorah und J. Wilson.

usw., gemeinsam mit einem organischen Ester, dessen Säurerest eine CH_2=C-Gruppe enthält, polymerisiert[148]).

Eine solche Zwischenschicht erhält man z. B. durch Polymerisation von 25 Teilen Styrol und 75 Teilen Akrylsäuremethylester mit 0,5 Proz. Benzoylperoxyd.

Mischpolymerisate, die aus mindestens zwei ungesättigten Verbindungen, die eine Methylen- und eine Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Halogengruppe enthalten, ergeben nach H. T. Neher und Ch. S. Hollander[149]) klare Filme, die auf Zwischenschichten verarbeitet werden können.

Solche Mischpolymerisate werden z. B. erhalten aus Methylvinylketon oder Indol und Äthyl-Methakrylat oder Zyklopentadien und Indol.

Durch gleichzeitige Verwendung eines Gemisches aus nachchloriertem Polyvinylchlorid und Polyvinyläthern wird nach A. Menger[150]) eine Zwischenschicht erhalten, die besonders ausgeprägte Klebeeigenschaften besitzt. Nachchloriertes Polyvinylchlorid kann man auch im Gemisch mit anderen Polymerisaten, z. B. Polyakrylsäureestern, verwenden[151]).

Neben diesen Gemischen geben auch Mischpolymerisate aus Vinylchlorid und Vinylmethylvaleriat mit Weichmacher, wie arakyl- oder zykloarakylsubstitutierte Tetrahydronaphthaline, brauchbare Zwischenschichten[152]).

Phenylvinylketon kann auch als Mischpolymerisat mit Vinylazetat oder Akrylsäureäthylester als Zwischenschicht für Verbundglas verwendet werden[153]).

Mischpolymerisate von Vinylestern von Säuren mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen oder wenigstens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül mit anderen Vinylverbindungen, wie z. B. Sytrol, Vinyläthyl- oder Vinyln-butylketon, Methakrylsäure, Akrylsäurenitril usw., geben nach W. Reppe und W. Starck[154]) gleichfalls thermoplastische Produkte, die sich zur Herstellung von Verbundglas eignen.

Zwischenlagen mit hervorragenden Eigenschaften geben auch die aus ungesättigten Estern bestehenden Mischpolymerisate. Solche Polymerisate von Mischestern verwenden z. B. die Triplex Safety Glass Co. Ltd. und J. Wilson[155]) mit einem Quell- und Weichmachungsmittel.

Durch Zusatz von Polyvinylazetat oder Polyvinylbutyrat läßt sich nach W. O. Herrmann und W. Haehnel[156]) die Klebkraft des als Zwischenschicht benützten Polyvinylformiats noch beträchtlich verstärken.

Das aus Vinylchlorid und Akrylsäureestern bestehende Mischpolymerisat trägt die Firma Deutsche Celluloid-Fabrik[157]) in Form einer wässerigen Emulsion auf die Glasplatten auf.

Auf die gegebenenfalls mit Gelatine überzogenen Glasscheiben spritzt man eine Emulsion von einem Teil Polymerisat aus einem Gemisch von 80 Proz. Vinylchlorid und 20 Proz. Akrylsäureester in 2,5 Teilen Wasser mittels einer Pistole, trocknet die Schichten und verpreßt die Scheibe bei etwa 130 bis 150°.

Von der I. G. Farbenindustrie A. G.[158]) sind ferner eine Reihe anderer Mischpolymerisate, die z. B. aus Vinylchlorid, Akrylsäurenitril oder Styrol einerseits und Akrylsäureester, Vinyläther oder Alkylvinylketonen andererseits erhaltenen Mischpolymerisate als Zwischenfolien vorgeschlagen worden. Solche Mischpolymerisate aus Vinylchlorid, Vinyläther, Vinylester, Akrylsäureester, Methakrylsäureester gelangen zweckmäßig mit Weichmachern zur Anwendung, die aus organischen Äthern oder Estern von Monoaryläthern mehrwertiger aliphatischer Alkohole oder Mischungen solcher Weichmacher bestehen[159]).

Ein zur Herstellung von Sicherheitsglas geeignetes Mischpolymerisat wird auch durch teilweise Verseifung von Polyvinylestern erhalten[160]), dieses Verseifungsprodukt besteht aus einem in Wasser löslichen oder quellbaren Gemisch aus Polyvinylalkohol und Polyvinylestern.

Zur Herstellung eines splitterbindenden Glases wird z. B. eine 15proz. Spritlösung eines bis zur Sprit- und Wasserlöslichkeit verseiften mittelviskosen Polyvinylazetats auf zwei Glasplatten gegossen und das Lösungsmittel verdunsten gelassen. Nach dem Auftrocknen bei Zimmertemperatur werden die Glasscheiben bei 100° und ganz geringem Druck zusammengepreßt.

Als Mischpolymerisate müssen auch die partiell azetalisierten Polyvinylalkohole bzw. die durch teilweise Verseifung von Azetalisierung von Polyvinylestern erhaltenen partiellen Polyvinylazetale, die bereits behandelt wurden, aufgefaßt werden. Solchen aus Vinylalkohol und Vinylazetalen bestehenden Mischpolymerisaten setzt die Eastman Kodak Co.[161]) Azetaldehydazetal zu. Die in Gestalt eines gegossenen Films benutzten Polyvinylazetale können auch gemeinsam mit Filmen aus Polystyrol oder Polyvinylestern zur Anwendung gelangen[162]).

Aus Vinylestern und Akrylsäureestern bestehende Mischpolymerisate oder Gemische von Polymerisaten der Einzelkomponenten geben nach E. Baum und W. O. Herrmann[163]) dauernd blasen-

---

[148]) Brit. P. 389151, Triplex Safety Glass Co. Ltd., L. V. D. Scorah und J. Wilson.

[149]) USAP. 1937323, USAP. 2114233, Röhm & Haas Co.

[150]) DRP. 698655, Norw. P. 61510, Schwed. P. 97697, I. G. Farbenindustrie A. G.

[151]) Franz. P. 758454, I. G. Farbenindustrie A. G.

[152]) Franz. P. 823816, Brit. P. 480592, I. G. Farbenindustrie A. G.

[153]) Franz. P. 802499, Franz. P. 802500, Deutsche Celluloid-Fabrik.

[154]) USAP. 2118863, USAP. 2118642, USAP. 2118946, I. G. Farbenindustrie A. G.

[155]) Brit. P. 389106, Triplex Safety Glass Co. Ltd. und J. Wilson.

[156]) DRP. 703075, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

[157]) Franz. P. 785422, Deutsche Celluloid-Fabrik.

[158]) Franz. P. 728861, I. G. Farbenindustrie A. G.

[159]) Franz. P. 824950, Brit. P. 478822, I. G. Farbenindustrie A. G.

[160]) DRP. 660904, Brit. P. 367633, I. G. Farbenindustrie A. G.

[161]) USAP. 2129450, Eastman Kodak Co.

[162]) Schweiz. P. 185882, Franz. P. 793175, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[163]) DRP. 658507, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

freie und hervorragend beständige Verklebungen von Glas und geben infolge der großen Nervigkeit des Films einen sehr festen Zusammenhalt auch beim Bruch des Glases. In dieser Hinsicht unterscheiden sich diese Mischpolymerisatfilme von den Filmen der Polymerisate der Komponenten. Bei dem Polyakrylsäureesterfilm tritt infolge der Weichheit des Films leicht ein Abreißen von Splittern ein, während der für die Kombination geeignete Polyvinylazetatfilm wegen zu großer Härte und deshalb ungenügender Zähigkeit ebenfalls leicht abreißt und dadurch die Splitterwirkung begünstigt.

Nach W. Starck und W. Heuer[164]) eignen sich besonders die durch Polymerisation von Vinylestern und Akrylsäureestern in Gegenwart von Peroxyden hochmolekularer Fettsäuren erhaltenen Mischpolymerisate zur Herstellung von Verbundglas.

Beispielsweise werden 750 Teile Vinylazetat, 250 Teile Akrylsäureäthylester in Gegenwart von einem Teil Distearylperoxyd polymerisiert und die aus dem Mischpolymerisat hergestellten Folien mit Glasplatten in üblicher Weise verbunden.

Die Klebkraft des als Zwischenschicht vorgeschlagenen Polyvinylformiats läßt sich nach W. O. Herrmann und W. Haehnel[165]) dadurch erhöhen, daß man diesem Ester Polyakrylsäureester zusetzt.

Ein als Bindemittel oder Zwischenschicht geeignetes Produkt erhält man auch, wenn man Gemische von Vinylazetat und Akrylsäureäthylester oder Gemische ähnlicher Art polymerisiert[166]). Eine splitterauffangende Zwischenschicht ergibt eine Lösung eines Mischpolymerisates aus Vinylazetat und Akrylsäureäthylester, der 20 bis 25 Proz. Bibutylphthalat und gegebenenfalls Dioleylperoxyd in Essigester zugesetzt wird[167]).

Mischpolymerisate aus Vinylazetat und Akrylsäureverbindungen hat auch die Röhm & Haas A. G.[168]) als Zwischenschichten für Verbundglas vorgeschlagen. Nach O. Röhm und W. Bauer[169]) kann für diesen Zweck z. B. ein Gemisch aus 60 Teilen polymerisiertem Akrylsäuremethylester, 30 Teilen polymerisiertem Vinylazetat und 3 Teilen Phthalsäuremethylester verwendet werden.

Neben den aus Vinylazetat und Akrylsäuremethyl- oder Akrylsäureäthylester bestehenden Mischpolymerisaten eignen sich nach W. Bauer[170]) auch die aus Vinylazetat und Akrylsäurebutylester hergestellten Mischpolymerisate zur Herstellung von Zwischenschichten. Diese Mischungen zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß sie neben einer guten Zugfestigkeit auch ihre elastischen Eigenschaften innerhalb eines breiten Temperaturintervalles beibehalten. Die Zwischenschicht kann aus den genannten Gemischen von Vinylazetat und Akrylsäurebutylester ohne weitere Zusätze bestehen. Der Anteil der einzelnen Komponenten ist beliebig; zweckmäßig bewegt es sich für den einzelnen Teil zwischen 30 und 70 Proz. Für normale Zwecke sind 35 bis 45 Proz. Akrylsäurebutylester besonders günstig. Vorteilhaft ist es auch, die Mischung mit einem niedrigeren Polyakrylsäureester zu verbinden. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn auf 75 bis 90 Teile der Mischung 25 bis 10 Teile Akrylsäuremethyl- oder Akrylsäureäthylester zur Anwendung kommen. Die Ester können in monomerer Form gemischt und durch gemeinsame Polymerisation, z. B. durch Belichtung oder durch Einwirkung von Katalysatoren, wie Benzoylperoxyd, auf ein Mischpolymerisat verarbeitet werden. Es ist aber auch möglich, die einzelnen Komponenten für sich zu polymerisieren und dann zu mischen oder einzelne teilweise, andere fertig polymerisiert zu mischen und, soweit erforderlich, nachträglich zu polymerisieren.

43 Teile Akrylsäurebutylester, 37 Teile Vinylazetat und 20 Teile Akrylsäuremethylester werden mit 0,5 Teilen Benzoylperoxyd versetzt und zwischen zwei Glasplatten bei 60 bis 90° polymerisiert, so daß eine etwa 0,5 bis 1 mm starke Zwischenschicht entsteht. Es wird ein Sicherheitsglas erhalten, das bei einer Temperatur unter 0°, z. B. bei —5°, eine ähnlich gute Durchschlagsfestigkeit besitzt wie bei Raumtemperatur.

Den aus Polyvinylazetat und Polyakrylsäureestern bestehenden Kombinationen kann man nach W. O. Herrmann[171]) noch Polyvinylazetale zusetzen. Man erhält Filme, die ganz hervorragend für die Herstellung von Sicherheitsglas geeignet sind.

Zur Herstellung von Verbundglas werden z. B. zwei Scheiben durch eine 0,3 mm starke Klebschicht vereinigt, die aus 12 Teilen Polyvinylazetat, 12 Teilen Polyakrylsäuremethylester und 12 Teilen Polyvinylbutyraldehydazetal unter Zusatz von je 10 Teilen Dimethylphthalat und Benzylbenzoat hergestellt ist. Die Vereinigung erfolgt durch Pressen unter 1 bis 2 Atmosphären Druck bei 100 bis 110°. Es entsteht eine Scheibe von außerordentlich großer Bruchsicherheit.

An Stelle der Akrylsäureester enthaltenden Mischpolymerisate kann man nach H. T. Neher und Ch. S. Hollander[172]) auch solche verwenden, die neben Vinylazetat Methakrylsäureester, wie Methakrylsäureäthylester, enthalten. Zwecks Herstellung von Verbundglas können die Gemische der Monomeren anpolymerisiert und erst nach Vereinigung mit den Glasplatten fertig polymerisiert werden. Man kann auch so arbeiten, daß man einen Film des Mischpolymerisates nach dem Anquellen mit den Glasplatten vereinigt[173]).

50 Teile Vinylazetat, 50 Teile Äthyl-α-methakrylat, 100 Teile Äthylazetat und 0,5 Teile Benzoylperoxyd werden 48 Stunden am Rückflußkühler im siedenden Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird mit Äthylazetat bis auf 20 Proz. verdünnt und zu Filmen vergossen, die nach dem Anquellen, z. B. mit Dibutylphthalat mit den Glasplatten unter Druck und Wärme vereinigt werden. Man erhält ein temperatur- und lichtbeständiges Sicherheitsglas.

Aus Mischpolymerisaten aus Vinylestern, wie z. B. Vinylazetat, und Methakrylsäuremethyl-

[164]) USAP. 2219433, General Anilin & Film Corp.

[165]) DRP. 703075, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

[166]) Brit. P. 368567, I. G. Farbenindustrie A.G.

[167]) Ital. P. 337470, I. G. Farbenindustrie A.G.

[168]) Brit. P. 412900, Röhm & Haas A. G.

[169]) Austral. P. 27016/1940, O. Röhm und W. Bauer.

[170]) DRP. 674712, Röhm & Haas G. m. b. H., Franz. P. 797687, Röhm & Haas A. G.

[171]) DRP. 690332, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

[172]) USAP. 1937323, USAP. 2114233, Röhm & Haas Co.

[173]) Brit. P. 420159, Röhm & Haas Co.

ester stellt auch die Imperial Chemical Industries Ltd.[174]) Verbundglas her.

Günstige splittersichernde Effekte werden auch erhalten, wenn man ein aus dem Methyl- und Äthylester der Akrylsäure bestehendes Gemisch auf oder zwischen den Glasplatten polymerisiert oder das Polymerisat in Form einer Folie zwischen den Glasplatten einbringt und mit denselben in üblicher Weise durch gelinden Druck und gelindes Erwärmen vereinigt[175]).

Gute Wirkungen werden weiter erzielt, wenn man die splittersichernde Schicht aus Gemischen von Polymerisaten des Methyl- und des Äthylesters der Akrylsäure herstellt[176]). Der Äthylester ist etwas weicher, der Methylester etwas härter; man kann somit durch Herstellung geeigneter Mischungen die Eigenschaft der Filme beeinflussen.

Eine gegen Temperaturerhöhung, besonders bezüglich Dehnbarkeit wenig empfindliche Zwischenschicht erhält man auch durch Mischen von anderen Polyakrylsäureestern[177]).

Von W. Bauer und A. Gerlach[178]) sind auch Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von höheren Estern der Akrylsäure, z. B. der Propyl-, Butyl- oder Amylester als Auflagen oder Zwischenlagen für Sicherheitsglas vorgeschlagen worden.

Zwischenschichten mit zum Teil neuartigen Eigenschaften ergeben die von W. Bauer[179]) vorgeschlagenen Mischpolymerisate aus Akrylsäure- und Methakrylsäureestern.

Von den möglichen Kombinationen hat sich die Imperial Chemical Industries Ltd.[180]) die Verwendung von Mischpolymerisaten aus Akrylsäureestern und Methakrylsäuremethylester schützen lassen.

Ein Bindemittel, welches aus einem Polymerisat eines Gemisches von Methyl- oder Äthylakrylat und einem α-Methakrylsäureester besteht, verwendet wieder die Röhm & Haas Co.[181]).

Nach H. T. Neher und Ch. S. Hollander[182]) können die Einzelkomponenten anpolymerisiert und erst nach Vereinigung mit den Glasplatten fertig polymerisiert werden.

Die Verbindung der beiden Glasplatten nimmt die Röhm & Haas Co.[183]) durch mehrere Filme vor, von denen einer bei gewöhnlicher und höherer Temperatur zähelastisch bleibt, während mindestens ein anderer noch bei niedriger Temperatur zähelastisch bleibt.

Eine Glasscheibe wird z. B. mit der Lösung eines Polymerisates aus einem Gemisch von 80 Teilen Methyl-α-Methakrylat und 20 Teilen Äthylakrylat in Äthylazetat, eine andere mit der Lösung eines Polymerisates aus 60 Teilen Methylakrylat und 40 Teilen Äthyl-α-methakrylat überzogen. Die beiden Glasplatten, von denen die erstere einen bei höherer Temperatur zähelastischen Film, und die letztere einen noch bei —6° zähelastischen Film enthält, werden miteinander verpreßt.

Ein Mischpolymerisat aus Akrylsäuremethylester und Methakrylsäuremethyl- oder -äthylester, gegebenenfalls im Gemisch mit Weichmachern, verwenden auch J. S. B. Fleming und A. Renfrew[184]) als Zwischenlage für Verbundglas.

Wertvolle Zwischenschichten geben nach W. Bauer und A. Gerlach[185]) ferner Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von höheren Estern der Akryl- und Methakrylsäure z. B. der Propyl-, Butyl- oder Amylester.

Günstige Effekte werden auch erhalten, wenn man Mischpolymerisate aus Methakrylsäuremethylester und Methakrylsäure-n-butylester[186]) oder Mischpolymerisate aus Methakrylsäureisobutylester und anderen Methakrylsäureestern[187]) als Zwischenschichten verwendet.

Dem Gemisch aus Akrylsäure- und Methakrylsäureestern können auch andere polymerisierbare Verbindungen, wie Methylvinylketon oder Itakonsäureester zugesetzt werden[188]).

Nach H. Fikentscher und W. Wolff[189]) geben auch Mischpolymerisate aus Akrylsäureestern und Akrylsäurenitril hochwertige Zwischenschichten.

Ein Produkt, das durch Mischpolymerisation von 40 Teilen Akrylsäurenitril und 60 Teilen Akrylsäuremethylester erhalten wird, wird mit 60 Teilen Kampfer in 100 Teilen Azeton in einer Knetmaschine zu einer plastischen Masse homogen verknetet. Durch Walzen auf heißen Platten wird das Azeton zum größten Teil wieder entfernt. Die glatten Häute werden in der Blockpresse verarbeitet und aus den Blöcken Filme geschnitten. Letztere können dann als Zwischenschicht für Verbundglas verwendet werden.

Von polymeren Mischestern geben nach H. T. Neher und Ch. S. Hollander[190]) auch die Mischpolymerisate aus Methakrylsäureester und Diäthyllaktonat dauerfeste Zwischenlagen.

Akrylsäureester, oder Methakrylsäureester, deren Mischungen miteinander oder mit Akrylsäurenitril, Vinylazetat, Styrol, Butadien usw. polymerisiert O. Röhm[191]) zwischen den Glasplatten. Zur Erzielung einer blasenfreien Zwischenschicht werden den monomeren Mischungen Polymerisationsverzögerer, wie ätherische Öle oder Stoffe mit ungesättigten zyklischen Bindungen der Terpenreihe, in geringer Menge zugesetzt.

VI. Zwischenschichten aus Polymerisaten und Zellulosederivaten.

Thermoplastische Polymerisate können auch gemeinsam mit Zellulosederivaten, insbesondere Zelluloseestern, auf Zwischenschichten für Verbundglas verarbeitet werden.

[174]) Franz. P. 746713, Imperial Chemical Industries Ltd.
[175]) Österr. P. 144339, Röhm & Haas A. G.
[176]) DRP. 660634, Röhm & Haas A. G.
[177]) Franz. P. 816561, Röhm & Haas A. G.
[178]) DRP. 676672, Röhm & Haas G. m. b. H.
[179]) DRP. 708842, Röhm & Haas G. m. b. H.
[180]) Farnz. P. 746713, Imperial Chemical Industries Ltd.
[181]) Brit. P. 420159, Röhm & Haas Co.
[182]) USAP. 1937323, USAP. 2114233, Röhm & Haas Co.
[183]) Brit. P. 421541, Röhm & Haas Co.
[184]) Brit. P. 398189, Imperial Chemical Industries Ltd., J. S. B. Fleming und A. Renfrew.
[185]) DRP. 676762, Röhm & Haas G. m. b. H.
[186]) Franz. P. 746713, Röhm & Haas A. G.
[187]) Franz. P. 745085, E. I. du Pont de Nemours & Co.
[188]) Brit. P. 420159, Röhm & Haas Co.
[189]) DRP. 669793, Franz. P. 724002, Franz. P. 728861, I. G. Farbenindustrie A. G.
[190]) USAP. 1937323, USAP. 2114233, Röhm & Haas Co.
[191]) Franz. P. 784095, O. Röhm.

So verwendet z. B. die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler[192]) die als Zwischenschichten für Verbundglas benützten Zellulosetriester zusammen mit Polyvinyl- oder Polyakrylsäureester.

Zur Verstärkung der Zwischenschicht, die aus einem organischen Polyvinylester, der während der Polymerisation noch einen Zusatz von Aldehyden oder Olefinoxyden erhalten kann, besteht, benutzt J. G. Davidson[193]) noch Zelluloid- oder Gelatinefolien.

Die als Zwischenschichten benützten Polyvinylazetale können gemeinsam mit Filmen aus Zellulosederivaten zur Anwendung gelangen[194]).

Bei dieser gemeinsamen Verwendung von thermoplastischen Polymerisaten und Zellulosederivaten zur Bereitung von Verbundglas hat man zwischen zwei verschiedenen Verfahren zu unterscheiden.

Nach dem ersten Verfahren werden die thermoplastischen Polymerisate und die Zellulosederivate in getrennten Schichten verwendet. Hierbei übernimmt jeweils eine dieser Schichten die Rolle des Klebemittels, während der andere Stoff die eigentliche Zwischenschicht darstellt.

Die Anordnung der Schichten zwischen den Glasplatten nimmt z. B. die Britisch Celanese Ltd.[195]) so vor, daß auf je eine Glasplatte ein Zellulosederivatfilm zu liegen kommt, während der Polymerisatfilm sich zwischen den Zellulosederivatfilmen befindet. Als Zwischenschichten werden hier Polymerisationsprodukte solcher organischer Ester verwendet, deren Säurerest eine Vinylgruppe oder eine substituierte Vinylgruppe enthält.

Bei dem von der Firma C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H.[196]) hergestellten Sicherheitsglas setzt sich die Zwischenschicht ebenfalls aus wenigstens drei Einzelschichten zusammen. Von diesen bestehen die den Glasscheiben benachbarten Schichten aus Zellulosederivaten und die Mittelschicht aus Polyvinylazetat mit 50 Proz. Dibutylphthalat als Weichmachungsmittel.

Als Zwischenschicht verwendet die British Celanese Ltd.[197]) wieder ein Zellulosederivat, das Triazetin enthält, während als Klebschicht eine ganz oder teilweise polymerisierte Vinylverbindung, wie Polystyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylazetat oder Polyvinylchlorazetat, dient. Die Klebschicht kann außerdem noch Zellulosederivate, Natur- oder Kunstharze und Weichmacher enthalten.

Die Röhm & Haas Co.[198]) geht bei der Herstellung von Verbundglas von einem Zelluloidfilm und einem solchen Polymerisatfilm, z. B. Methakrylsäureestern, aus, der bei niedrigen Temperaturen noch zähflüssig bleibt.

Zwei Glasplatten werden z. B. mit der Lösung eines Polymerisats aus 25 Teilen Äthyl-α-methakrylat und 75 Teilen Methylakrylat überzogen, getrocknet, mit Dibutylphthalat angeweicht und nach dem Dazwischenlegen eines Zelluloidfilms verpreßt.

Nach einem Verfahren der Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc[199]) werden bei gewöhnlicher Temperatur und unter schwachem Druck dünne Glasplatten, die mit einem Überzug aus Vinylazetat oder Vinylbutyrat versehen sind, mit einer Haut aus Zellulosederivaten in einem lösend wirkenden Bade aus Wasser und Äthylazetat oder Alkohol überzogen und unter Druck in einem erhitzten Autoklaven verleimt.

An Stelle von Vinylestern hat F. W. Atack[200]) die bei der Polymerisation von Dialkylestern der Itaconsäure durch Erwärmen unter Ausschluß antikatalytisch wirkender Stoffe erhaltenen hochviskosen Produkte als Klebmittel zum Vereinigen von Glasplatten mit Zelluloidazetat oder Zelluloid als Zwischenlage verwendet.

Nach diesem Verfahren werden z. B. zwei Glasplatten gereinigt und mit etwas verdünnter Säure gewaschen, um das auf der Oberfläche der Glasplatten befindliche Alkali zu neutralisieren. Die Platten werden alsdann mit dem polymerisierten Dialkylester der Itaconsäure von geeigneter Viskosität bestrichen. Dann wird eine Zelluloidplatte von der erforderlichen Größe zwischen die Glasplatten gelegt, worauf man die verschiedenen Platten einem Druck unterwirft, bis alle Luftblasen entfernt sind. Die Glasplatte wird alsdann einem Backprozeß bei einer Temperatur unterworfen, bei welcher die betreffende Zelluloseverbindung sich zersetzt. Bei dieser Temperatur bildet der Diakylester der Itaconsäure einen guten und nichtsplitterbaren Kitt für die Glasplatten.

Durch Einlegen von Draht usw. kann das nichtsplitterbare Glas verstärkt werden.

Beidseitig mit Polyvinylisobutyläther überzogene klare Filme aus Nitro- oder Äzetylzellulose verwenden M. Müller-Cunradi und K. Pieroh[201]) als Zwischenschicht für Verbundglas.

Von S. N. Uschakow[202]) sind wieder Folien aus Zelluloseestern als Zwischenschichten und wässerige Suspensionen oder Emulsionen als Klebmittel vorgeschlagen worden, die durch Polymerisation wässeriger Emulsionen der monomeren Vinyl- oder Akrylsäureverbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart von Emulgatoren und Katalysatoren erhalten wurden.

Eine solche Emulsion kann z. B. in folgender Weise erhalten werden:

100 Teile Vinylazetat werden mit 5 Teilen Diäthylphthalat, 120 ccm 3proz. Polyvinylalkoholatlösung und 0,1 g Wasserstoffsuperoxyd vermischt und bei 68 bis 69° während 12 Stunden durch kräftiges Rühren emulgiert.

Mitunter ist es zweckmäßig, die Kleb- und Zwischenschicht in einer bestimmten Dicke auszubilden. So wird z. B. bei einer Zwischenschicht, die aus beidseitig mit Polyakrylsäureester überzogenem Zellulosehydratfilm besteht, die Dicke des letzteren we-

[192]) DRP. 703242, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roeßler.

[193]) USAP. 1929352, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[194]) Schweiz. P. 185882, Franz. P. 793175, Carbide and Carbon Chemicals Corp.

[195]) Brit. P. 448209, British Celanese Ltd.

[196]) Franz. P. 758954, C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H.

[197]) Brit. P. 341891, Britisch Celanese Ltd.

[198]) Brit. P. 421541, Röhm & Haas Co.

[199]) Franz. P. 688884, Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

[200]) DRP. 484146, Franz. P. 657333, F. W. Atack.

[201]) DRP. 671862, I. G. Farbenindustrie A. G.

[202]) Russ. P. 57504, S. N. Uschakow.

sentlich kleiner gewählt als die der äußeren Polyakrylsäureesterschichten[203]).

Mit Kleb- und Zwischenschichten bestimmter Dicke werden auch bei dem Verfahren der Britisch Celanese Ltd.[204]) die einzelnen Glasscheiben miteinander verbunden. Bei diesem Verfahren besteht die Zwischenschicht aus einem 0,025 mm dicken Viskose- oder Zellulosederivatfilm und die Klebschicht aus einer polymerisierten Vinylverbindung in einer Stärke von 0,0013 bis 0,013 mm. Die Trocknung der Klebschicht geschieht bei 60 bis 100° innerhalb 50 bis 60 Minuten oder bei gewöhnlicher Temperatur. Die Polymerisat- wie auch die Zellulosederivatschicht können auch Weichmachungsmittel, Härtemittel oder Farbstoffe enthalten; sie können jede für sich oder als Lösungsgemisch auf die Glasplatten aufgebracht werden.

Bei dem zweiten Verfahren werden die thermoplastischen Polymerisate und die Zellulosederivate, gegebenenfalls nach Zusatz von Lösungsmitteln, Weichmacher usw., innig vermengt und mit der hierbei erhaltenen plastischen Masse die Glasplatten verklebt.

Durch Zusatz solcher hochpolymerer Verbindungen zu den Zellulosederivaten erhält man Schichten, die sich durch eine hohe Elastizität und gute Alterungsbeständigkeit auszeichnen.

Als besonders geeignete Zusätze zu Nitrozellulose haben sich nach W. Reppe, F. Hölscher, A. Menger und E. Bock[205]) Polymerisate von Vinyläthern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit höchstens zwei Kohlenstoffatomen bzw. deren in Wasser, Methyl- oder Äthylalkohol löslichen Mischpolymerisate mit anderen Vinyläthern erwiesen.

Neben Polyvinyläthern werden auch Polyvinylester, besonders Polyvinylazetat in Mischung mit Nitrozellulose oder anderen Zellulosederivaten als Zwischenschicht verwendet [206, 207]).

Nach F. Meyer[208]) besteht ein solches Gemisch aus 30 Teilen Polyvinylazetat und 3 Teilen Zelluloid oder Celluloseazetat. Dieses Gemisch wird in Form seiner Lösung in Zyklohexanol auf eine Glasplatte gegossen und nach dem Trocknen mit der zweiten Glasplatte verpreßt.

Man kann auch so arbeiten, daß man abwechselnd getrennte Schichten der beiden Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln aufträgt und diese Schichten gegebenenfalls noch verschmilzt.

Die I. G. Farbenindustrie A. G.[209]) vereinigt wieder Glasscheiben durch eine Zwischenschicht, die aus einer Mischung aus Zelluloselaurat, Polyvinylazetat, Resorzinmonoazetat und einem Gemisch von gleichen Teilen Chloroform und Benzol besteht.

Man kann auch eine Glasscheibe mit einer Lösung von Zellulosenaphthenat, Polyvinylazetat, Resorzinmonoazetat in einem Gemisch von Methylenchlorid und Methylalkohol überziehen. Nach dem Trocknen wird eine Schicht aus Zellulosebutyratlaurat zwischengelegt und die Scheiben unter Druck vereinigt.

Neben Polyvinylestern finden auch Methakrylsäureester im Gemisch mit Zellulosederivaten als Zwischenschicht für Sicherheitsglas Verwendung. Von H. J. Tattersall[210]) ist im besonderen eine plastische Masse aus Nitrozellulose, polymerisiertem Methakrylsäuremethylester und einem Stoff, der als Weichmacher für beide Bestandteile des Gemisches geeignet ist, vorgeschlagen. Die Menge des Polymethakrylsäuremethylesters beträgt dabei 20 bis 50 Gewichtsprozent von der Nitrozellulose.

Von den vorgenannten Mischungen aus Methakrylsäuremethylester und Nitrozellulose geben besonders diejenigen wertvolle Zwischenschichten für Sicherheitsglas, die einen verhältnismäßig kleinen Anteil an polymerisiertem Ester im Gemisch enthalten[211]). Als Weichmacher für dieses Gemisch eigen sich besonders die flüssigen Diakylphthalate, und von diesen wieder das Dibutylphthalat. Die Verbundmasse wird durch Zusammenwalzen der beiden Bestandteile mittels heißer Walzen in Kreppform erhalten. Sie wird bei erhöhter Temperatur in Form eines Blockes gepreßt, von dem man den als Zwischenlage erforderlichen Film abschneiden kann.

Eine solche Verbundmasse erhält man z. B., wenn man 150 Teile einer mit Alkohol angefeuchteten Nitrozellulose (100 Teile Trockengewicht) mit 90 Teilen Dibutylphthalat in einer Knetmaschine zu einer steifen Masse verarbeitet. Diesem Gemisch setzt man dann 40 Teile gekörnten Polymethakrylsäuremethylester, der 10 Proz. Dibutylphthalat enthält, zu und homogenisiert die Masse durch Zusammenwalzen mittels heißer Walzen.

Als Zwischenlage eignet sich nach dem vorbeschriebenen Verfahren besonders eine solche plastische, durchsichtige Masse, die das durch Polymerisation von Methakrylsäuremethylester in Gegenwart eines Teiles oder des ganzen für die nachfolgende Bereitung der Zwischenschicht erforderlichen Weichmachers erhaltene Produkt enthält.

In Gegenwart von 94 Teilen Di-n-butylphthalat werden z. B. 36 Teile Methakrylsäuremethylester mit Hilfe von Benzoylperoxyd polymerisiert. Dem entstehenden elastischen Gel werden 100 Teile (Trockengewicht) mit Alkohol angefeuchtete Nitrobaumwolle einverleibt. Das Gemisch wird dann unter Zusatz einer geringen Menge Azeton bei Raumtemperatur in einer Knetmaschine behandelt. Es besteht eine gleichmäßige plastische Masse, die bis zur Verflüchtigung des Lösungsmittels auf heißen Walzen zusammengewalzt wird. Die fertige Masse wird in Blattform gebracht und zwischen mit Klebstoff versehenen Glasplatten durch Pressen befestigt.

Hochwertige Sicherheitsgläser werden nach W. Bauer[212]) auch erhalten, wenn man polymere Akrylsäureester oder diese enthaltende Mischpolymerisate gemeinsam mit Zelluloseпropionat oder Zellulosemischester, deren eine Komponente Propionsäure ist, als Zwischenschicht verwendet. Besonders günstig verhalten sich Zwischenschichten, welche einen Propionatzusatz von etwa 10 bis 20 Proz. enthalten. Man erhält Mehrschichtengläser, welche eine gute Durchschlagsfestigkeit sowohl bei höheren wie bei mittleren und auch bei tieferen Temperaturen,

[203]) Brit. P. 406644, Triplex (Northern) Ltd., L. J.-B. Fornes und W. B. Price.
[204]) Brit. P. 347648, British Celanese Ltd.
[205]) DRP. 706108, I. F. Farbenindustrie A. G.
[206]) Ital. P. 347523, E. C. Veisblatt.
[207]) Brit. P. 471904, D. Meyer.
[208]) Brit. P. 404352, F. Meyer.
[209]) Brit. P. 31567, I. G. Farbenindustrie A. G.
[210]) Brit. P. 448246, Imperial Chemical Industries Ltd.
[211]) DRP. 662159, Franz. P. 798675, Imperial Chemical Industries Ltd.
[212]) DRP. 710239, Röhm & Haas G. m. b. H.

d. h. also ein praktisch sehr breites Elastizitätsintervall besitzen.

Der splitterbindende Film kann durch Polymerisation zwischen den Glasplatten erzeugt werden oder auch durch Aufgießen einer Lösung oder Aufspritzen einer Dispersion der Zwischenschicht auf Glasplatten. Schließlich kann ein in beliebiger Weise, z. B. von Polymerisatblöcken geschnittener oder aus Lösung oder Dispersion erzeugter Film mit den Glasplatten vereinigt werden. In diesem Falle hat es sich gezeigt, daß es zweckmäßig ist, die Glasplatten vor Vereinigung mit der Zwischenschicht mit einer hauchdünnen Klebschicht zu überziehen, die z. B. aus Polyakrylsäureestern, wie Polyakrylsäuremethylester, bestehen kann. Mischpolymerisate, die neben diesen Verbindungen noch Akrylsäure oder Methakrylsäure enthalten, ergeben eine besonders gute und kochbeständige Verklebung.

80 Teile Akrylsäureäthylester und 20 Teile Akrylsäuremethylester werden z. B. unter Verwendung von 0,006 Teilen Benzoylperoxyd 40 Stunden unter Zusatz von 50 Teilen Essigester polymerisiert. Das Polymerisat wird mit etwa 300 Teilen Essigester gelöst und dann mit einer Lösung von Zellulosetripropionat versetzt, so daß auf 85 Teile des Polymerisats 15 Teile Zellulosetripropionat kommen. Aus dieser Lösung wird dann in üblicher Weise ein 0,5 mm dicker Film hergestellt und dieser zwischen zwei Glasplatten unter Mitverwendung von Dibutylphthalat verpreßt. Die beiden Glasplatten werden vorher mit einem hauchdünnen Überzug von Polymethylakrylat versehen.

In gleicher Weise kann man 80 Teile Akrylsäureäthylester und 20 Teile Vinylazetat oder 70 Teile Akrylsäureäthylester und 30 Teile Akrylsäurebutylester polymerisieren und mit Zellulosetripropionat auf Zwischenschichten verarbeiten.

Das zum Verkleben von Glasflächen aus einem Zellulosederivat und einen Polymerisat bestehende Gemisch kann man nach G. B. Watkins und J. D. Ryan[213]) auch in der Weise erhalten, daß man ein Zellulosederivat in einem monomeren Ester einer ungesättigten Säure fein verteilt und den Ester in Gegenwart des Zellulosederivates polymerisiert.

Von Polyvinylverbindungen können nach W. O. Hermann[214]) auch Polyvinylazetale in Kombination mit Zellulosederivaten verwendet werden.

Zwei Scheiben werden z. B. durch eine 0,3 mm starke Klebschicht vereinigt, die aus 10 Teilen hochpolymerer Nitrozellulose, 10 Teilen Trikresylphosphat besteht. Die Vereinigung erfolgt durch Pressen unter 1 bis 2 Atmosphären Druck bei 100 bis 110°.

---

[213]) USAP. 2068782, Libbey-Owens-Ford-Glass CO.

[214]) DRP. 690332, Chem. Forschungsgesellschaft m. b. H.

Notizen.

„Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940/41"

Der Vorstand der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung hat in seiner Sitzung vom 9. 1. 1942 beschlossen, den

Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940/41,

der für die beste Arbeit über Fragen aus dem Gesamtgebiet

„Silikose in ihren biologischen und mineralogischen Grundlagen"

ausgeschrieben worden war, zwei Arbeiten zuzuerkennen:

1. Einen Teilpreis in Höhe von RM 1300.— an die Herren Dr. H. Udluft, Berlin, und Dr. J. H. Hellmers, Berlin, für die von ihnen eingereichte Arbeit „Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage".
2. Einen Teilpreis von RM 700.— an Frl. Dr. Luise Holzapfel, Berlin, für die von ihr eingereichte Arbeit „Organische Kieselsäureverbindungen und Silikoseproblem".

Frankfurt a. M., 9. Januar 1942.

Der Vorstand
der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung.

„Raphael Eduard Liesegang-Preis 1942/44"

Zu Ehren Raphael Eduard Liesegang's wurde anläßlich seines 70. Geburtstages von seinen Freunden, Mitarbeitern und Schülern eine Raphael Eduard Liesegang-Stiftung errichtet. Aus den Mitteln der Stiftung werden Preise und Stipendien zur Förderung der wissenschaftlichen und wissenschaftlich-technischen Forschung auf dem Gebiet aller Naturwissenschaften und der Medizin vergeben.

Der Vorstand der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung hat in seiner Sitzung vom 9. 1. 1942 als Thema der neuen Preisaufgabe für den

Raphael Eduard Liesegang-Preis 1942/44

„Die Verdoppelungen von Biokolloiden"
(Gene, Vira, Phagen, Mitochondrien, arteigene Eiweiße usw.)

gewählt. Es werden Arbeiten über den Mechanismus der Verdoppelungen dieser biologischen Elementareinheiten erwartet.

Als nähere Erläuterung zur Preisaufgabe wird auf das im vorliegenden Heft der Kolloid-Zeitschrift erschienene Sammelreferat von Dr. Dr. R. E. Liesegang „Verdoppelungen von Biokolloiden" hingewiesen.

Der Preis beträgt RM 2000.—, er kann geteilt werden. Seine Verleihung erfolgt nach Maßgabe der Stiftungssatzungen. Die Manuskripte der Preisarbeiten sind bis zum 1. Oktober 1944 an die Geschäftsstelle der Stiftung, Kaiser Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M., Forsthausstraße 70, einzusenden. Von dort können die näheren Bedingungen zur Verleihung des Raphael Eduard Liesegang-Preises angefordert werden.

Frankfurt a. M., 9. Januar 1942.

Der Vorstand
der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Januar 1942

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der November-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Anorganisch-Chemisches Institut der Reichsuniversität Straßburg, Straßburg, Goethestraße 2.

Süddeutsche Zellwolle Aktiengesellschaft, Kelheim a. d. D.

Schütz, Dr. Franz, Stettin, Pölitzerstr. 106.

Walther, Horst, Chefchemiker der Vedag, Vereinigte Dachpappenfabriken AG., Schkeuditz.

Laut Beschluß der Kolloid-Gesellschaft vom 20. Juni 1941 wurde allen in der Wehrmacht stehenden Mitgliedern sowie darüber hinaus jungen eingezogenen Fachkollegen, die sich für Kolloidforschung interessieren, das Versammlungsheft der Vorträge der Dresdner Tagung: „Struktur kolloider Systeme" als Gruß der Gesellschaft zugesandt. Es wurden bisher etwa 70 Versammlungshefte verschickt.

Aus den Antwortschreiben seien folgende Sätze wiedergegeben:

„ . . . An der Tagung der Kolloid-Gesellschaft im Juni 1941 wollte ich s. Zt. auch teilnehmen. Ganz plötzlich wurde ich jedoch eingezogen, und durch den Beschluß Ihrer Vorstandssitzung erhielt ich nun den 13. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft zugesandt. Ich sitze hier im Unterstand und erwarte das Ende des harten russischen Winters. In dieser Einsamkeit vor Leningrad kommt mir das Heft sehr gelegen, und ich darf Ihnen verbindlichst danken für die freundliche Übersendung, die mich freudiger überraschte als manche Weihnachtssendung. . . ."

„ . . . Über die Zusendung des 13. Verhandlungsberichts der Kolloid-Gesellschaft und das damit verbundene Gedenken habe ich mich sehr gefreut. . . ."

„ . . . Ich kann nur wieder betonen, daß der Sonderabdruck das bisher schönste Geschenk war, welches mir durch die Feldpost gebracht wurde. . . ."

„ . . . Ich habe mich über diese Liebesgabe sehr gefreut und sage hiermit meinen besten Dank. Wenn man nun schon über zwei Jahre Soldat ist und mit Chemie nichts mehr zu tun hat, freut man sich doppelt, von der neueren Forschung etwas zu hören und so nicht ganz den Kontakt mit ihr zu verlieren. . . ."

„ . . . Erlauben Sie, daß ich meinen ergebensten Dank dafür sage, daß mir auf diese Weise eine gewisse Fühlung mit den neueren Ergebnissen ermöglicht wird. . . ."

„ . . . Wenn man 15 Jahre ‚gechemikert' hat und nun seit über 2 Jahren in einer ganz anderen Sphäre lebt, hört man mit Interesse, was zur Zeit los ist. . . ."

Die Kolloid-Gesellschaft freut sich, daß sie ihren Kameraden im Feld auf diese Weise eine kleine Freude machen konnte und grüßt sie auch an dieser Stelle.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Tagesnachrichten

Braunschweig. Dozent Dr. H. Cordes wurde zum o. Professor für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Braunschweig ernannt.

Dresden. Dr.-Ing. M. Boëtius, außerplanm. Prof. am Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden, wurde zum planmäßigen a. o. Prof. ernannt.

Göttingen. Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. A. Windaus, Direktor des Allgemeinen Chemischen Institutes der Universität Göttingen, feierte am 25. Dezember 1941 seinen 65. Geburtstag, zu welchem Anlaß ihm die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen und vom Rektor der Universität überreicht wurde.

Heidelberg. Prof. Dr. Hans Fischer, München, und Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg, wurden zu korrespondierenden Mitgliedern der Preußischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Straßburg. o. Prof. Dr. W. Jander, Frankfurt a. M., Direktor des Instituts für anorganische Chemie an der Universität Frankfurt a. M., wurde auf den Lehrstuhl für Anorganische Chemie berufen.

Stuttgart. Geh.-Rat Prof. Dr. R. Schenk legte nach 8jähriger Amtsführung in der Deutschen Bunsen-Gesellschaft den Vorsitz nieder und ernannte Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen-Berlin-Dahlem zu seinem Nachfolger. Prof. Thiessen nahm diese Ernennung an und bestimmte Prof. Dr. K. Clusius-München zum stellvertr. Vorsitzenden.

Die 47. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft findet voraussichtlich 13.—16. Mai 1942 in Stuttgart statt. Das Hauptthema wird Bezug nehmen auf die vor 100 Jahren von Robert Mayer gemachte Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie.

Dozent Dr. A. Schneider wurde zum Abteilungsleiter am Institut für physikalische Chemie der Metalle des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Metallforschung in Stuttgart ernannt.

Ernst Pfaffberg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren

Verdampfer

Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

REAGENZIEN

UND WISSENSCHAFTLICHE PRÄPARATE

Kahlbaum

VON HÖCHSTER CHEMISCHER REINHEIT

SCHERING A.G. BERLIN N 65

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Februar 1942

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Dezember-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Teš, Ing. Georg, Brünn-Schimitz, Novotepra.

Müller, Heinrich, Brünn, Köffillergasse 3.

Albers, Prof. Dr. H., Organ.-Chem. Institut der Technischen Hochschule (Vierjahresplaninstitut), Danzig-Langfuhr.

AEG-Elektrochemie, GmbH, Berlin-Reinickendorf-Ost 1, Holländerstr. 31—34.

Universitäts-Bibliothek, Greifswald.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. phil. habil. H. Spingler, derzeit wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie an der Universität Heidelberg ernannt.

Prof. Dr. C. Tubandt, emer. Prof. für physikalische Chemie in Halle, ist am 17. Januar 1942 im 64. Lebensjahr gestorben.

Darmstadt. Dr. phil. habil. G. Wassermann wurde zum Dozenten für Metallkunde an der Technischen Hochschule ernannt.

Dresden. Wehrwirtschaftsführer Dr. Stather, o. Prof. an der Technischen Hochschule Dresden und Direktor der Deutschen Versuchsanstalt und Fachschule für Lederindustrie, Freiberg i. Sa., wurde vom Reichswirtschaftsminister im Einvernehmen mit dem OKW. unter Belassung in seinem derzeitigen Amt als Lederreferent im OKW. zum kommissarischen Beauftragten für Lederwirtschaft ernannt.

Graz. Dozent Dr. Julius Donau, jedem Kolloidchemiker bekannt durch seine Untersuchungen über die Kolloidfärbungen von Boraxperlen, über die Herstellung von Goldsolen durch CO usw., erhielt anläßlich der Vollendung seines 65. Lebensjahres und seiner 40jährigen wissenschaftlichen Tätigkeit von der Kolloid-Gesellschaft eine Ehrengabe. Dr. Donau ist ein Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift von ihrem ersten Hefte an.

Hannover. Geh. Reg.-Rat Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. K. Seubert, emer. Prof. der anorganischen Chemie an de Technischen Hochschule, ist am 31. Januar 1942 im 91. Lebensjahr gestorben.

Heidelberg. Dozent Dr. R. Fleischmann, Institut für Physik des Kaiser-Wilhelm-Institutes für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde zum a. o. Prof. in der medizinischen Fakultät der Universität Straßburg ernannt und gleichzeitig zum Leiter der Abteilung Physik des neu gegründeten „Forschungsinstituts der medizinischen Fakultät der Reichsuniversität Straßburg".

Jena. Vom 26. März bis 1. April 1942 findet im Zoologischen Institut der Universität Jena der XXI. Ferienkurs in Spektroskopie, absoluter Kolorimetrie, Refraktometrie und Interferrometrie statt. Veranstalter sind Dr. F. Löwe und Dr. R. Ramb; Mitwirkende: Dr. F. Goessler und Dr. J. Winkler, Jena. Anmeldungen an Herrn H. Kramer, Jena, Wilhelm-Frick-Str. 72 wegen kriegsbedingter Beschränkung der Teilnehmerzahl bis spätestens 15. März 1942.

Kiel. Dozent Dr. phil. habil. F. Seelich, Kiel, wurde beauftragt, ab 1. Januar das Fach Chemie, insbesondere Kolloidchemie, an der Universität Berlin zu vertreten.

Köln. Dr. habil. G. Martin, leitender Chemiker der Firma Bohlig & Roth, Chemische Fabrik, Eisenach, wurde zum Dozenten für Philosophie (philosophische Grundlagen der Physik und Chemie) der Universität Köln ernannt.

Leipzig. Prof. Dr. E. Kordes, Leipzig, ist unter Ernennung zum o. Prof. an der Universität Posen der Lehrstuhl für Geochemie übertragen worden.

München. Prof. Dr. Ferdinand Schlemmer, München, der bisher den Lehrstuhl für Arzneimittellehre inne hatte, wurde mit der Vertretung des Lehrstuhls für pharmazeutische Chemie an der Universität Straßburg betraut.

Wien. Der Vorstand des Pflanzenphysiologischen Instituts, Dr. phil. K. Höfler, bisher planmäßiger a. o. Prof., wurde am 1. 8. 1941 zum o. Prof. ernannt.

Würzburg. Doz. Dr. W. Franke, München, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für organisch-chemische Technologie übertragen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Jahresabschluß für 1941

der Kolloid-Gesellschaft.

Die für das abgelaufene Geschäftsjahr 1941 erforderliche Prüfung von Kassenabschluß und Vermögenslage der Kolloid-Gesellschaft wurde diesmal wieder von den Herren Prof. Dr. A. Simon und Prof. Dr. E. Manegold, Dresden, und zwar am 10. Februar 1942 durchgeführt. Das Prüfungsergebnis ist aus der nachstehenden Notiz ersichtlich.

Der ausführliche Bericht über Einnahmen und Ausgaben sowie über die Vermögenslage der Gesellschaft wurde dem 1. Vorsitzenden, Herrn Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig, übergeben.

Untenstehender Auszug aus dem Rechnungswerk vermittelt den Mitgliedern einen Einblick in die Lage.

A. Kassenbewegung.

Kassenbestand am 1. 1. 1941	RM 2070.51	Gesamtausgaben	RM 4857.33
Gesamteinnahmen	„ 4786.08	Bestand am 31. 12. 1941. . .	„ 1999.26
	RM 6856.59		RM 6856.59

B. Gesellschaftsvermögen.

Barvermögen	RM 1999.26	Vorauszahlungen für 1942 . .	RM 759.—
Außenstände	„ 429.75	Unbezahlte Rechnungen . . .	„ 754.15
Effekten (zum Kurs vom 31. 12. 1941) . . .	„ 9287.—	Gesamtvermögen am 31. 12. 1941	„ 10202.86
	RM 11716.01		RM 11716.01

Th. Steinkopff, Schatzmeister.

Protokollnotiz der Revisoren:

Rechnungslegung eingehend geprüft und richtig befunden.

Dresden, den 10. Februar 1942. gez. A. Simon, E. Manegold.

In Kürze erscheint:

Das Geschwulstproblem

in Chemie und Physiologie

Von **Prof. Dr. K. Hinsberg**

Leiter der Chemischen Abteilung des Pathologischen Institutes der Charité, Berlin

unter Mitwirkung von

Dr. Wo. Trappe
Patholog. Institut der Charité, Berlin

Dr. W. Rodewald
Institut gegen Geschwulstkrankheiten im Virchow-Krankenhaus, Berlin

Dr. habil. J. Klinke
I. G.-Biolaboratorium, Oppau

Umfang etwa 400 Seiten mit etwa 7 Abbildungen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 57)

Die Beiträge, die in den letzten Jahren für die Erforschung der malignen Geschwülste geliefert worden sind, sind außerordentlich zahlreich, und, obschon an eine endgültige Darstellung nicht gedacht werden kann, weil das Problem selber noch ungelöst ist, ist es notwendig, von Zeit zu Zeit einen Überblick über den Stand der Forschung zu geben und besonders darauf zu achten, daß nicht nur ein enges Arbeitsgebiet, wie es beispielsweise die Biochemie darstellt, von entscheidender Bedeutung für das Krebsproblem ist, sondern daß hierzu die mannigfachsten Veränderungen im Organismus von gleicher Bedeutung sind. Die in dieser Beziehung grundlegende Schrift, die auf Grund jahrelanger Arbeit und großer Erfahrung durch einen Arbeitskreis verfaßt worden ist, wird eine wesentliche Lücke auf dem Gebiet der Geschwulstliteratur schließen. Die umfassende und vielseitige Bearbeitung des Krebsproblems geht schon aus dem Inhalt des Werkes hervor.

INHALT (Hauptkapitel): **I. Anorganische Stoffe:** A. Kationen. B. Anionen. **II. Organische Stoffe:** A. Eiweiß — Peptide — Aminosäuren — Amine. B. Nucleo-Proteine — Nucleotide — Purin-Derivate — Pyrimidin-Derivate. C. Kohlehydrate. D. Die lipoidlöslichen Stoffe. **III. Wirkstoffe:** A. Innere Sekretion und Krebs. B. Vitamine. C. Fermente. **IV. RES** [Reticuloendotheliales System] und seine Beziehungen zum bösartigen Geschwulstwachstum.

Ausführliche Zusammenstellungen der sehr umfangreichen Literatur des In- und Auslandes ergänzen diese wichtige Monographie.

Fachleute, die bereits Einblick in das Manuskript, bzw. die Korrektur nehmen konnten, äußern sich durchweg günstig, z. B.

„...Es ist eine erstaunliche Fülle von Material darin verarbeitet, und viele werden das Erscheinen eines solchen Werkes begrüßen..."
„...Das scheint mir allerdings ein sehr wichtiges, bedeutungsvolles Werk zu sein!.."

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste FIII 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

März 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Januar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:
De Angeli-Frua, Mailand, Piazza De-Angeli 1.

Tagesnachrichten

Darmstadt. Dr. R. Brill, Direktor des Instituts für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, ist unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Anorganische und Physikalische Chemie übertragen worden.

Gießen. Oberassistent Dr. phil. habil. R. Schreiber wurde zum Dozenten für Agrikulturchemie an der Universität Gießen ernannt.

Köthen. Prof. Dr. B. Possanner von Ehrenthal, Vorstand der papiertechnischen Abteilung der Staatlichen Ingenieurschule Köthen (Anhalt), ist am 20. Februar im Alter von 63 Jahren gestorben.

Leipzig. Prof. Dr. Wo. Ostwald, Universität Leipzig, wurde das Kriegsverdienstkreuz II. Klasse verliehen.

München. Dr. med. habil. Dr.-Ing. H. Gebhardt, Dozent für Pharmakologie und Konservator am Pharmakologischen Institut der Universität München, wurde zur Vertretung des noch unbesetzten Lehrstuhls für Pharmakologie an der Reichsuniversität Straßburg berufen.

Dr. H. Thies wurde zum Dozenten für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie an der Universität München ernannt.

Posen. Dr. C. Kröger (Breslau), apl. Prof. und Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Reichsuniversität Posen, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Anorganische Chemie übertragen.

Prag. Dr. Anton Lissner, o. Prof. für anorganisch-chemische Technologie der Deutschen Technischen Hochschule Brünn, hat eine Berufung für das gleiche Fach an der Deutschen Technischen Hochschule Prag angenommen.

Würzburg. Dr. A. Schöberl, Privatdozent für Chemie in der Philosophischen Fakultät der Universität Würzburg, wurde zum a. o. Prof. ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung